Beiträge zur Chemie der Halogenorgano-Selen-Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Bernd Koch
aus Essen

Bochum 1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546502_0005

Beiträge zur Chemie der Halogenorgano-Selen-Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Bernd Koch
aus Essen

Bochum 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Professor Dr. Dr. A. Haas

Korreferent: Professor Dr. H. Specker

Tag der mündlichen Prüfung: 4.11.75

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von April 1973 bis Juli 1975
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. Dr. A. Haas
danke ich sehr herzlich für seine
wertvollen Anregungen und die ständige
Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. N. Welcman[+] danke ich
für kollegiale Hilfe und für wertvolle
Diskussionen.

[+]Gastprofessor an der Ruhr-Universität Bochum vom
"Department of Chemistry, Technion-Israel Institute
of Technology, Haifa"

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. Einleitung..... 1

B. Aufgabenstellung..... 9

C. Problematik der Selenocarbonyl-Verbindungen.....10

D. Versuchsergebnisse und Folgerungen.....13

D.1. Versuche zur Darstellung von Selenocarbonyl-dichlorid.....13

D.1.1. Reaktion von Chloroform mit elementarem Selen.....13

D.1.2. Reduktion von Trichlormethylselenylchlorid mit Tetralin.....14

D.2. Versuch zur Darstellung von Selenocarbonyl-difluorid.....16

D.3. Überlegungen zur Darstellung von Selenocarbonyldifluorid auf indirektem Weg.....17

D.4. Darstellung von Tris(trifluormethylseleno)-boran.....21

D.5. Adduktbildung von $B(SeCF_3)_3$ mit Trimethylamin.....24

D.6. Herstellung von Selenocarbonyldifluorid (Zerfall von $B(SeCF_3)_3$).....26

D.6.1. Pyrolyse des Tris(trifluormethylseleno)-borans.....27

D.6.2. Katalytische Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$.....29

D.6.3. Reinigung von Selenocarbonyldifluorid.....33
D.6.4. Struktur und Eigenschaften von Selenocarbonyldifluorid.....34
D.7. Darstellung von polymerem Selenocarbonyldifluorid.....36
D.8. Pyrolyse von $(F_2CSe)_n$ (Reindarstellung von Selenocarbonyldifluorid und Darstellung von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan).....38
D.8.1. Struktur und Eigenschaften von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan.....39
D.9. Reaktion von Selenocarbonyldifluorid mit Chlor.....42
D.10. Darstellung von Chlordifluormethylselenocyanat.....45
D.11. Darstellung von Bis(chlordifluormethyl)-diselan.....46
D.12. Chlorierung von polymerem Selenocarbonyldifluorid.....47
D.13. Darstellung von Bromdifluormethylselenylbromid.....47
D.14. Versuche zur Darstellung von Selenocarbonyldichlorid durch Fluor-Chlor-Austausch in Selenocarbonyldifluorid.....48
D.15. Darstellung von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan.....50

D.15.1. Versuche zur Herstellung von Cl_2CSe durch Pyrolyse und durch UV-Bestrahlung von $(Cl_2CSe)_2$.....52
D.16. Darstellung von 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-diseletan.....53
D.17. Darstellung von Dichlorfluormethylselenyl-chlorid.....55
D.18. Darstellung von Dichlorfluormethylseleno-cyanat.....58
D.19. Darstellung von Bis(dichlorfluormethyl)-diselan.....58
E. Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse.....60
E.1. Schwingungs-Spektren.....60
E.2. NMR-Spektren.....69
E.2.1. ^{19}F-NMR-Spektren.....69
E.2.2. ^{77}Se-Spektren.....70
E.3. Massenspektren.....73
F. Experimenteller Teil.....74
F.1. Ausgangsverbindungen.....74
F.2. Analysenmethoden.....81
F.3. Beschreibung der Versuche.....83
G. Zusammenfassung.....109
H. Literaturverzeichnis.....112

A. EINLEITUNG

Die Chemie der Halogenorgano-Selen-Verbindungen, die bis heute betrieben wurde, läßt sich durchaus noch leicht überschauen. Jedoch liest man die ersten Beiträge zu dieser Chemie bereits in Justus Liebigs Annalen von 1869 [1].
B. Rathke nämlich gelang es erstmals zu dieser Zeit den Selenkohlenstoff, die Ausgangssubstanz für die erste Perhalogenorgano-Selen-Verbindung in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung herzustellen. Er hatte Tetrachlorkohlenstoff und Selenwasserstoff bei hoher Temperatur zur Reaktion gebracht, schreibt aber ausdrücklich, das als Zwischenprodukt mögliche Selenocarbonyldichlorid oder Selenophosgen nachweisbar nicht erhalten zu haben[2]:

$$CCl_4 + 2\ H_2Se \longrightarrow Se{=}C{=}Se + 4\ HCl$$

Erst nahezu siebzig Jahre später nahm man das Problem der Selenkohlenstoffdarstellung wieder auf. 1936 gewannen Grimm und Metzger eine stark angereicherte Selenkohlenstofflösung. Rein war die Verbindung, die mit Tetrachlorkohlenstoff azeotrop siedet, nicht zu synthetisieren[3].

Es bedurfte weiterer elf Jahre und eines neuen Verfahrens, ehe Yves, Pittman und Wardlaw 1947 den Selenkohlenstoff rein herstellen konnten. Sie setzten Methylenchlorid und Selen zwischen 500-600°C miteinander um und erhielten in 50%iger Ausbeute Selenkohlenstoff[4]:

$$H_2CCl_2 \quad + \quad 2\ Se \longrightarrow Se{=}C{=}Se \quad + \quad 2\ HCl$$

Den gleichen Autoren gelang nun auch der Einstieg in die Perhalogenorgano-Selen-Chemie, indem sie den Selenkohlenstoff mit Chlor umsetzten. Dabei konnten sie drei Verbindungen isolieren, das Trichlormethylselenylchlorid, das Bis(trichlormethyl)selan und das Bis(trichlormethyl)diselan[4]:

$$Se{=}C{=}Se \xrightarrow{Cl_2} CCl_3SeCl + (CCl_3)_2Se + (CCl_3)_2Se_2$$

Während nun in der Schwefelchemie das Trichlormethylsulfensäurechlorid eine Schlüsselverbindung zur Synthese von Trihalogenmethylsulfensäurehalogeniden wurde, bei dem sich die Chloratome sukzessiv gegen Fluor austauschen ließen[5)6)], sind in der Literatur bis heute keine derartigen Versuche am Trichlormethylselenylchlorid beschrieben.

Die Halogenorgano-Selen-Chemie machte jedoch einen bedeutenden Schritt vorwärts, als Emeléus und Haszeldine 1953 bei Umsetzungen von Trifluorjodmethan mit Quecksilber, Phosphor, Arsen, Antimon und Schwefel auch das Selen berücksichtigten[7)]. Dabei bildet sich Bis(trifluormethyl)selan und Bis(trifluormethyl)diselan unter optimalen Bedingungen, im Verhältnis 2 : 1.

$$CF_3J \xrightarrow[280^oC]{Se} (CF_3)_2Se_2 + (CF_3)_2Se$$

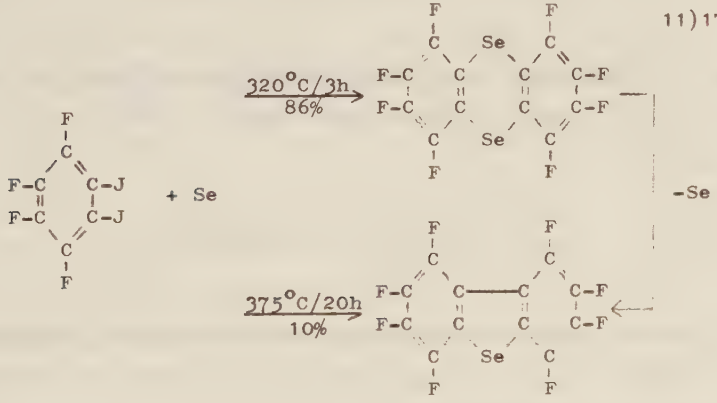
1958 begannen russische Chemiker im Arbeitskreis um Yarovenko sich um die Halogenorgano-Selen-Chemie zu bemühen. Sie fanden, daß Silber- oder Quecksilbertrifluoracetat mit Selen erhitzt, ebenfalls Bis(trifluormethyl)-diselan liefert[8]:

$$CF_3COOAg \xrightarrow{Se} (CF_3)_2Se_2$$

Genauere Untersuchungen dieser Reaktion von Emeléus in geschlossenen Glasbombenrohren ergaben später, daß sich sowohl das Mono- als auch das Diselan bildet[9].

Nach diesen beiden Methoden ließ sich allgemein, wie sich nun zeigte, Selen in Fluororgano-Verbindungen einführen:

1.)



11) 17)

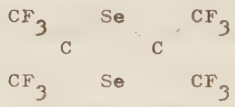
12)

2.) $RfCOOM + Se \longrightarrow Rf_2Se + Rf_2Se_2$ Rf= CF_3 [8)9)], C_2F_5 [13)], C_3F_7 [14)]

Weitere, bisher nur speziell durchgeführte Darstellungsmethoden für einzelne Mono- und Diselane, sind die Umsetzungen von C_2F_4 bzw. $CF_3CF=CF_2$ mit Selen und Antimonpentafluorid als Katalysator und SO_2 als Lösungsmittel[15)]:

$$C_2F_4 \xrightarrow[SO_2]{Se/SbF_5} (C_2F_5)_2Se_2$$

$$CF_3CF=CF_2 \xrightarrow[SO_2/100\text{-}120^oC]{Se/SbF_5} ((CF_3)_2CF)_2Se_2 + ((CF_3)_2CF)_2Se +$$



Letztlich sei noch die Addition von Se_2Br_2 an Tetrafluoräthylen, die zum Bis(2-Bromtetrafluoräthyl)diselan führt, erwähnt[16)]:

$$Se_2Br_2 + CF_2=CF_2 \xrightarrow[110\text{-}160^oC]{4\text{-}5h} (BrCF_2CF_2)_2Se_2$$

In der Perfluoraryl-Selen-Chemie bediente man sich anfangs der gleichen Darstellungsmethoden für das Mono- und Diselan wie in der Alkyl-Chemie:

$$C_6F_5J + Se \xrightarrow[230^oC]{} (C_6F_5)_2Se_2 \quad (15\%) \quad [17)]$$

Neuere Verfahren, die jedoch auf die Aryl-Selen-Chemie beschränkt zu bleiben scheinen, liefern erheblich günstigere Ausbeuten des reaktiven Diselans:

$$C_6F_5Li + Se_2Cl_2 \xrightarrow[20^oC]{} (C_6F_5)_2Se_2 \quad (30\%) \quad [17]$$

$$C_6F_5MgBr \xrightarrow[Äther]{Se} (C_6F_5)_2Se_2 \quad (54\%) + (C_6F_5)_2Se \quad (27\%) \quad [18)39]$$

Analog synthetisierte man auch $(4\text{-}CF_3C_6F_5)_2Se_2$ und $(4\text{-}CF_3C_6F_5)_2Se$ [18].

Die Eigenschaften dieser Substanzen sind allgemein typisch für Organo-Selen-Verbindungen. Es ergeben sich aber einige Unterschiede auf Grund der hohen Elektronegativität der Fluoralkylgruppen. Wenn beispielsweise zwei Rf-Gruppen an ein Selenatom gebunden sind, bilden sich weder, wie in der Organo-Selen-Chemie üblich, Selenoniumsalze mit Methyljodid $(Rf_2SeCH_3)J$, noch Dichloride Rf_2SeCl_2 oder Selenoxyde Rf_2SeO [10]:

$$RfSeRf + Cl_2 \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\not\quad Rf_2SeCl_2$$

Dichloride und Selenoxyde konnten jedoch von Aryltrifluormethylselanen hergestellt werden[19]:

$$ArSeRf + Cl_2 \longrightarrow ArRfSeCl_2$$

Bei einer Rf-Gruppe werden auch keine Tribromide gebildet,

obwohl die Trichloride synthetisiert werden konnten[10)13)14)]:

$$RfSeBr + Br_2 \not\longrightarrow RfSeBr_3$$

$$RfSeCl + Cl_2 \longrightarrow RfSeCl_3 \qquad Rf = CF_3,\ C_2F_5$$

Andere Reaktionen entsprechen denen der organischen Selenchemie. So setzen sich die Diselane mit Halogenen zu Selenylchloriden und -bromiden um:

$$Rf_2Se_2 + X_2 \longrightarrow 2\ RfSeX$$

Diese erwiesen sich als wertvolle Zwischenprodukte für neue Selenylderivate. Sie reagieren mit Silberpseudohalogeniden ausschließlich zu den entsprechenden Halogenorganoselenyl-Cyaniden, Cyanaten, Isocyanaten, Thiocyanaten und Selenocyanaten, die teilweise aber sehr instabil sind[8)10)20)]. Reaktionen mit Aceton, Äthylen oder Dimethylamin liefern Acetonylselenane $CF_3SeCH_2C(O)CH_3$ [8)], ß-Haloäthylselenane $CF_3SeCH_2CH_2Cl$ [8)] $CCl_3SeCH_2CH_2Cl$ [21)] oder N,N-Dimethylselenamide[13)14)]:

$$RfSeCl + 2\ HN(CH_3)_2 \longrightarrow RfSeN(CH_3)_2 + ((CH_3)_2NH_2)Cl$$
$$Rf = CF_3,\ C_2F_5,\ C_3F_7$$

Die Quecksilbersalze $(RfSe)_2Hg$ sind leicht zugänglich, wenn man die Diselane mit elementarem Quecksilber schüttelt[10)13)14)39)122)].

$(CF_3Se)_2Hg$ bildet sich ebenfalls quantitativ aus CF_3SeCl und Quecksilber[10]. Diese Quecksilbersalze sind gleichfalls äußerst nützliche Zwischenprodukte und reagieren mit Molekülen die Jod enthalten wie folgt:

$$RJ + (RfSe)_2Hg \longrightarrow RfSeR + HgJ_2 \quad R= CH_3, C_2H_5 \quad Rf= CF_3, C_2F_5, C_3F_7 \quad [13)14)]$$

$$H_3SiJ + (RfSe)_2Hg \longrightarrow RfSeSiH_3 + HgJ_2 \quad Rf= CF_3, C_3F_7 \quad [22)]$$

$$(CH_3)_3SiJ + (CF_3Se)_2Hg \longrightarrow CF_3SeSi(CH_3)_3 + HgJ_2 \quad [23)]$$

$$(CF_3)_2MJ + (CF_3Se)_2Hg \longrightarrow (CF_3)_2MSeCF_3 + HgJ_2 \quad M= P, As \quad [24)]$$

Analog synthetisierte man $C_3F_7SeAs(CF_3)_2$ [24] und CF_3SePF_2 [23].

Eine in der Organo-Selen-Chemie sicherlich sehr interessante Verbindungsklasse bilden die Selenole. Lediglich drei Verbindungen sind in der Halogenorgano-Selen-Chemie hergestellt worden. CF_3SeH entsteht in geringer Ausbeute aus Bis(trifluormethylseleno)quecksilber und wasserfreiem HCl zwischen 50 und 100°C [10]. Kürzlich erzielte man weit höhere Ausbeuten mit wasserfreiem HBr [25].

Pentafluorbenzolselenol wurde erstmals aus Pentafluorphenyllithium und Selen bei der darauffolgenden Hydrolyse dargestellt:

$$C_6F_5Li + Se \xrightarrow{\leq 20^\circ C} C_6F_5SeLi \xrightarrow{H_2O} C_6F_5SeH \quad [18)26)]$$

In neuerer Zeit erwies sich die Umsetzung von Na_2Se und C_6F_6 in flüssigem Ammoniak und anschließender Hydrochlorierung als weitaus günstiger[27]:

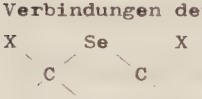
$$Na_2Se + C_6F_6 \xrightarrow{fl.NH_3} C_6F_6SeNa + NaF$$

$$C_6F_5SeNa + HCl \longrightarrow C_6F_5SeH + NaCl$$

Vollständig wird die Perfluororgano-Selen-Chemie im "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie (Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente)" [28] und die Organo-Selen-Chemie in "Organic Selenium Compounds (Their Chemistry and Biology)" [29] abgehandelt.

B. AUFGABENSTELLUNG

In der Perhalogenorgano-Selen-Chemie gab es bisher - im Gegensatz zur entsprechenden Schwefel-Chemie - keine Verbindungen der allgemeinen Formeln $X_2C{=}Se$ oder



(X = F, Cl, $SeCF_3$). Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, die einfachen Vertreter dieser Substanzklassen mit X = F, Cl darzustellen und deren physikalische und chemische Eigenschaften zu studieren.

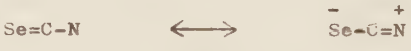
Es sollte ebenfalls versucht werden, die in der Reihe der Halogenorgano-Selenylchloride $Cl_{3-n}F_nCSeCl$ fehlenden Verbindungen $Cl_2FCSeCl$ und ClF_2CSeCl zu synthetisieren, um ihr chemisches Verhalten untersuchen zu können.

C. PROBLEMATIK DER SELENOCARBONYL-VERBINDUNGEN

Sucht man in der Selenchemie ganz allgemein nach Selenocarbonylverbindungen, so macht man einige bemerkenswerte Feststellungen.

Es gibt bisher keine einfachen Selenoketone oder Selenoaldehyde. Versuche, diese herzustellen, führten stets zu Polymeren, cyclischen Oligomeren oder Diselanen. In ganz wenigen Fällen scheint, bei cyclischen, ungesättigten Resten eine Selenocarbonylverbindung vorzuliegen[34)35)36)37)38)].

Selenoamide, -hydrazide und -harnstoffe haben sicherlich einen gewissen C-Se-Doppelbindungsanteil, wie die Bandenlage in den Infrarotspektren und die Kohlenstoff-Selen-Bindungsabstände zeigen. Diese Stoffklassen lassen sich aber durch die folgenden Resonanzstrukturen näher beschreiben[43)]:



I II

Dabei verdeutlicht die dipolare Struktur (II) die Verschiebung der C-Se-Bindung zum C-Se-Einfachbindungsbereich im IR-Spektrum und zum Kohlenstoff-Selen-Einfachbindungsabstand.

Die größte Annäherung an eine C-Se-Doppelbindung ist in wenigen und sehr instabilen Estern der Selenocarbonsäuren R'C(Se)YR Y= O,S,Se und den wesentlich beständigeren

Dialkyltriselenocarbonaten[40] verwirklicht. Aber selbst in diesen Fällen ist, auf Grund der Delokalisierung der Elektronen, die C-Se-Bindungsordnung kleiner als 2.

Bisher sind nur drei Beispiele von "reinen" Kohlenstoff-Selen-Doppelbindungen bekannt, und zwar in den sp - hybridisierten Se=C=X Molekülen X= O,S,Se . In dieser Substanzklasse ist der Kohlenstoff-Selen-Bindungsabstand sogar noch kürzer, wenn auch unwesentlich, als der von Pauling berechnete C-Se-Doppelbindungsabstand. Diese Tatsache beruht sicherlich, wie auch bei den Sauerstoff- und Schwefelhomologen, auf der Möglichkeit zur Ausbildung von Resonanzstrukturen[41].

Aus dieser Übersicht erkennt man, daß die bisher synthetisierten Verbindungen mit einer Selenocarbonyl-Gruppe allgemein durch die Existenz von Grenzstrukturen stabilisiert sind. Es ist ferner anzunehmen, daß die Beständigkeit von $X_2C=Se$ Verbindungen sich analog den Thiocarbonylen verhält. Bei diesen steht sie im Einklang mit der unterschiedlichen π-Donatorfähigkeit der Kohlenstoffsubstituenten und nimmt in der Reihe X= NR_2, OR, F, Aryl, Cl und Alkyl ab[42].

Tab.1. Infrarotabsorptionsbanden(cm^{-1}) und Bindungsabstände von Selenocarbonylverbindungen

	IR-Banden (ν (C=Se))	C=Se-Abstände (Å)
Selenkohlenstoff	1303(g) [44)45)] 1267(fl)	1,71 [49)]
Ester der Selenocarbonsäuren und Dialkyltriselenocarbonate	800-1000 [46)47)48)]	
Selenoamide, -hydrazide und -harnstoffe	600-700 [43)]	1,82-1,87 [50)51)52)53)]
C-Se-Einfachbindungen	507-570 [61)]	1,95-1,99 [54)55)56)57)58)59)60)]
C=Se-Doppelbindung nach Pauling		1,737 [41)]
C-Se-Einfachbindung nach Pauling		1,942 [41)]

D. VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

D.1. Versuche zur Darstellung von Selenocarbonyldichlorid

D.1.1. Reaktion von Chloroform mit elementarem Selen

Analog zur Bildungsweise des Selenkohlenstoffs aus Methylenchlorid und Selen[4], bei der primär das Auftreten von Kohlenstoffatomen angenommen werden kann:

$$Cl_2CH_2 \xrightarrow[500\text{-}600^\circ C]{} C + 2\,HCl \xrightarrow{Se} CSe_2$$

lag es nahe, auch Chloroform und Selen bei höheren Temperaturen miteinander umzusetzen.

Das Entstehen von Dichlorcarben bei der Pyrolyse von Chloroform zwischen 450-600°C wurde auf Grund kinetischer Studien schon vor längerer Zeit postuliert[62)63)]:

$$Cl_3CH \xrightarrow[450\text{-}600^\circ C]{} Cl_2C: + HCl$$

Die Umsetzungen von Chloroform mit Selen zwischen 500 und 600°C führten neben der Bildung von Spuren Selenkohlenstoffs ausschließlich zu Tetrachloräthylen:

$$Cl_3CH \xrightarrow[500\text{-}600^\circ C]{} Cl_2C: + HCl \xrightarrow{Se} Cl_2C{=}CCl_2 + CSe_2$$

D.1.2. Reduktion von Trichlormethylselenylchlorid mit Tetralin

In der Schwefelchemie lassen sich Cl_2CS, ClFCS und F_2CS allgemein durch Reduktion aus den Sulfenylchloriden CCl_3SCl, Cl_2FCSCl und ClF_2CSCl herstellen. Die Umsetzungen verlaufen wahrscheinlich über die entsprechenden Thiole, die bei der Reaktionstemperatur zu den Thiocarbonylverbindungen dehydrohalogenieren:

$$CCl_3SCl \xrightarrow{Red.} Cl_3CSH \longrightarrow Cl_2C{=}S + HCl$$

Die Reduktion kann sowohl mit Zinn und 28%iger Salzsäure[66], als auch mit Tetralin bei ca. 200°C vorgenommen werden[67].

Yarovenko und Mitarbeiter[21] geben an:

"Bei der Reduktion von Trichlormethylselenylchlorid mit metallischem Zinn in einem salzsauren Medium wird ein Dimeres des Selenocarbonylchlorids erhalten:

$$CCl_3SeCl \xrightarrow{Sn} (CCl_2Se)_2 .$$"

Da keinerlei Reaktionsbeschreibungen vorlagen, konnte diese Umsetzung nicht bestätigt werden. Die Nacharbeitung führte zu dem Diselan $(Cl_3CSe)_2$.

Erfolgversprechender erschien die Reduktion von Trichlormethylselenylchlorid mit Tretralin. Dabei tropft man die Selenverbindung in das 200°C heiße Reduktionsmittel. Die

große Verdünnung, die kurze Verweilzeit und das sofortige Ausfrieren der Reaktionsprodukte bei -110°C ließ hoffen, vorausgesetzt, daß das Selenocarbonyldichlorid überhaupt gebildet würde, es monomer abzufangen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erbrachte aber nur Spuren von Selenverbindungen. Das schwach grünlich-gelbe Gemisch bestand hauptsächlich aus Chlorwasserstoff und Chloroform neben geringen Mengen Tretralin und nicht identifizierbaren Substanzen. Im Reaktionskolben selbst ließ sich elementares Selen nahezu quantitativ, bezogen auf eingesetztes CCl_3SeCl, gewinnen. Dieser Reaktionsverlauf legt nahe, daß zwar die Reduktion zum Selenol gelingt, daß aber die Abspaltung von Chlorwasserstoff zur Selenocarbonylverbindung versagt. Demzufolge wird das nachstehende Reaktionsschema vorgeschlagen:

$$C_{10}H_{12} + 2\ CCl_3SeCl \longrightarrow C_{10}H_8 + 2\,[CCl_3SeH] + 2\ HCl$$

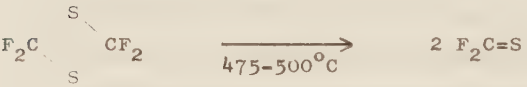
$$[CCl_3SeH] \longrightarrow CCl_3H + Se$$

D.2. Versuch zur Darstellung von Selenocarbonyldifluorid

Thiocarbonyldifluorid bildet sich, wie bereits erwähnt, bei der Reduktion von Chlordifluormethylsulfenylchlorid:[66]

$$ClF_2CSCl \xrightarrow{Red.} [ClF_2CSH] \longrightarrow F_2C{=}S + HCl$$

In quantitativer Ausbeute entsteht F_2CS durch Pyrolyse des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan bei 475-500°C [68]:



Da beide Ausgangsverbindungen mit Selen statt Schwefel bisher unbekannt waren, konnte man diese Methoden zur Darstellung des F_2CSe folglich nicht anwenden.

Eine dritte direkte Methode zur Bildung von F_2CS geht, analog den Versuchen unter D.1.1. beschrieben, von F_2CClH aus. Man leitet Difluorchlormethan durch geschmolzenen Schwefel (360°C) und das entstandene Schwefel-F_2CClH-Gemisch durch einen Reaktor (Eingangstemperatur 700°C, Ausgangstemperatur 750°C) und erhält 96 Mol-% F_2CS [69].

Entsprechende Versuche wurden mit Selen durchgeführt. Im Rahmen der Möglichkeiten, wurden die Temperaturen der Selenschmelze und des Reaktors variiert. Die Reaktionen, sowohl in einem Quarz- als auch in einem Metallgefäß gefahren,

führten lediglich zu Tetrafluoräthylen und geringen Mengen Selenkohlenstoff:

$$F_2CClH \xrightarrow[350\text{-}500^{\circ}C]{} F_2C: + HCl \xrightarrow[600\text{-}800^{\circ}C]{Se} F_2C{=}CF_2 + CSe_2$$

D.3. Überlegungen zur Darstellung von Selenocarbonyldifluorid auf indirektem Weg

Unter einer Darstellung von Selenocarbonyldifluorid auf indirektem Weg soll primär die Bildung einer Verbindung CF_3SeZ verstanden werden, bei der an "Z" die Anforderung einer hohen Affinität zu Fluor gestellt wird, so daß CF_3SeZ unter Zersetzung weiterreagieren kann:

$$CF_3SeZ \longrightarrow ZF + F_2C{=}Se$$

Dieser Reaktionstyp ist nicht neu. Man verwandte ihn erfolgreich bei der Darstellung von F_2CS aus H_3SiSCF_3 entsprechend[31)32)]:

$$H_3SiSCF_3 \longrightarrow H_3SiF + F_2C{=}S$$

Analog ist auch der Zerfall von $B(SCF_3)_3$ [70)71)] und die Umsetzung von CF_3SH mit Ammoniak[31)32)72)] zu verstehen:

$$B(SCF_3)_3 \longrightarrow BF_3 + F_2C{=}S$$

$$CF_3SH + NH_3 \longrightarrow [CF_3SNH_4] \longrightarrow NH_4F + F_2C{=}S$$

Die aus diesen Umsetzungen teils als Haupt- teils als Nebenprodukte anfallenden linearen Di- oder Trimeren des F_2CS lassen sich durch Folgereaktionen erklären:

$$NH_4F + F_2CS \longrightarrow [CF_3SNH_4] \xrightarrow{F_2CS} NH_4F + CF_3SC(S)F$$

$$CF_3SNH_4 \xrightarrow{CF_3SC(S)F} NH_4F + (CF_3S)_2C(S)$$

Die Di- und Trimerisierung des F_2CS stellt eine weitere Forderung an die Darstellung von F_2CSe. Das gebildete Selenocarbonyldifluorid muß umgehend nach seiner Entstehung aus der Reaktionszone entfernt werden, damit eine Sekundärreaktion verhindert wird.

Die Auswahl einer geeigneten Ausgangsverbindung für die Darstellung von Selenocarbonyldifluorid soll folgende Gesichtspunkte berücksichtigen. Die CF_3Se-Gruppierung ließ sich zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit nur durch die Verbindungen $CF_3SeSeCF_3$, $Hg(SeCF_3)_2$, CF_3SeCl und CF_3SeBr, die "verhältnismäßig" gut darstellbar waren, in andere CF_3SeZ Verbindungen umwandeln. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung würde auch die Substanz CF_3SeH, die zwar auch zu Beginn dieser Arbeit bekannt war, sich jedoch nur in geringer Ausbeute herstellen ließ, mit eine Rolle zur Einführung der CF_3Se-Gruppe gespielt haben.

Am geeignetsten zur Darstellung von CF_3SeZ Verbindungen erschienen Umsetzungen des Quecksilbersalzes $Hg(SeCF_3)_2$

mit Z-Jod-Verbindungen, die, wie in der Einleitung erwähnt, bei verschiedenen Silicium-, Phosphor- und Arsenderivaten quantitativ Jod gegen die CF_3Se-Gruppe austauschten. Diese Substanzen wie CF_3SeSiH_3 erwiesen sich thermodynamisch wesentlich stabiler als ihre Schwefelhomologen. Das überrascht, da die Si-Se-Bindungsenergie um etwa 20 kcal/Mol niedriger liegt, verglichen mit der Si-S-Bindung[74]. Da die zu lösende C-F- und die zu bildende Si-F-Bindung energetisch in beiden Substanzen nahezu konstant bleibt, bestimmt die auszubildende C-S- bzw. C-Se-Doppelbindung allein den Energiegewinn beim Zerfall[22]. Thermodynamisch beeinflussen läßt sich die Bildung von F_2CSe somit im Wesentlichen durch die Wahl des Partners "Z" von CF_3Se-. Die Z-Se-Bindung muß möglichst sehr schwach und die Z-F-Bindung sehr stark sein. Dadurch begünstigt man in jedem Fall die Bildung der C-Se-Doppelbindung. Das heißt, daß der Zerfall von CF_3SeZ zu ZF und F_2CSe grundsätzlich wahrscheinlicher wird.

Vergleicht man nun die Bindungsstärken oder Dissoziationsenergien[74] der Z-Se- bzw. der Z-F-Bindungen für zweiatomige Moleküle, was für eine qualitative Behandlung des anstehenden Problems sicherlich zulässig ist, so findet man den in der folgenden Tabelle aufgeführten Energiegewinn bei der Bindungsspaltung von Z-X X= O,S,Se (X, da nicht alle Z-Se-Bindungsstärken aufgeführt werden) und der Bindungsbildung von Z-F. Zu der Tabelle muß noch gesagt werden, daß die Bindungsstärken von Z-X von Sauerstoff über Schwefel nach Selen allgemein abnehmen.

Tab.2. Bindungsstärken von Z-X und Z-F für zweiatomige Moleküle (Werte bei 25°C; spektroskopisch ermittelt)

System	Bindungsstärke Z-X (kcal/Mol)	Bindungsstärke Z-F (kcal/Mol)	Energiegewinn (kcal/Mol)
H -Se/H -F	73	135	-62
Li-O /Li-F	84	137	-53
Ba-S /Ba-F	96	135	-39
Be-S /Be-F	89	136	-57
B -S /B -F	119	180	-61
Al-S /Al-F	82	159	-77
C -Se/C -F	139	128	+11
Si-Se/Si-F	127	116	+11
P -S /P -F	70	105	-35

Wie aus der Tabelle ersichtlich, begünstigen die Systeme H-Se/H-F, Li-Se/Li-F, Be-Se/Be-F, B-Se/B-F und Al-Se/Al-F den Zerfall zu F_2CSe am stärksten. Die Verbindung CF_3SeH soll für weitere Überlegungen unberücksichtigt bleiben, da aus der Literatur bekannt ist, daß sie keine merkliche Reaktion zu HF und F_2CSe aufweist.

Von den vier verbleibenden Systemen fallen Al-Se/Al-F und B-Se/B-F durch ihren hohen Energiegewinn besonders auf. In beiden Fällen soll eine Verbindung $Z(SeCF_3)_3$ gebildet werden, die als Ausgangsverbindung zur Darstellung von F_2CSe dienen soll. Zu der Herstellung der Aluminium- und Borverbindung stößt man jedoch auf präparative Schwierigkeiten, da sowohl AlJ_3 und BJ_3 sowie $Hg(SeCF_3)_2$ Feststoffe sind. Gleichermaßen ist anzunehmen, daß auch $Al(SeCF_3)_3$ eine Festsubstanz ist. Dies soll für $B(SeCF_3)_3$ nicht zutreffend sein, da auch $B(SeCH_3)_3$ [75] eine Flüssigkeit darstellt.

D.4. Darstellung von Tris(trifluormethylseleno)boran

Aliphatische Selenole und Selenophenol reagieren mit den Borhalogeniden BCl_3, BBr_3 und BJ_3 zu Tris(organoseleno)-boranen. Diese lassen sich auch in heterogener Reaktion aus den Borhalogeniden und Natrium-organoselenolat gewinnen[75].

$$3\ RSeH + BX_3 \longrightarrow B(SeR)_3 + 3\ HX$$

$$3\ RSeNa + BX_3 \longrightarrow B(SeR)_3 + 3\ NaX$$

Die entsprechenden Schwefelverbindungen sind auf ähnliche Weise hergestellt worden. Tris(trifluormethylthio)boran[70] und Tris(pentafluorphenylthio)boran[76] entstehen aus:

$$3\ Hg(SCF_3)_2 + 2\ BBr_3 \longrightarrow 2\ B(SCF_3)_3 + 3\ HgBr_2$$

$$3\ Pb(SC_6F_5)_2 + 2\ BJ_3 \longrightarrow 2\ B(SC_6F_5)_3 + 3\ PbJ_2$$

Analog zu der Umsetzung von $Hg(SCF_3)_2$ mit BBr_3 sollte nun versucht werden, $B(SeCF_3)_3$ herzustellen. Bortribromid bietet präparativ gegenüber Bortrijodid den Vorteil, daß es als Flüssigkeit einen ausreichenden Dampfdruck besitzt, um es an einer Vakuumapparatur gut zu handhaben. Die CF_3Se-Gruppe kommt aber in ihrer Reaktivität dem Brom als Liganden in etwa gleich[77]. Es war somit eine Gleichgewichtsreaktion zu erwarten, die sich durch Einsatz größerer Mengen von $Hg(SeCF_3)_2$ in Richtung der Dreifachsubstitution der CF_3Se-Liganden am Bor verschieben lassen sollte. Die gemachten Voraussagen bestätigt die Praxis:

$$2\ BBr_3 + 3\ Hg(SeCF_3)_2 \longrightarrow B(SeCF_3)_3 + B(SeCF_3)_2Br +$$

$$B(SeCF_3)Br_2 + Hg(SeCF_3)Br$$

Nach dieser Reaktionsgleichung erhält man hauptsächlich die mono- und disubstituierten Reaktionsprodukte[79], die sich zwar nicht trennen ließen, auf Grund der ^{19}F-NMR-Spektren aber unterscheidbar waren.

Bei einem Umsatz von 1 Mol BBr_3 und 3 Mol $Hg(SeCF_3)_2$ erhält man zwischen 80 und 85% Tris(trifluormethylselene)boran.

Die restlichen 15-20% bestehen aus den Zerfallsprodukten BF_3, $(CF_3Se)_2$ und vermutlich dem linearen Trimeren des Selenocarbonyldifluorids $(CF_3Se)_2C(Se)$[71]. Die letzte Substanz konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Die Vermutung beruht auf der Beobachtung, daß diese Verbindung eine tief rot-violette Farbe besitzt, die identisch mit der entsprechenden Schwefelverbindung ist.

Zur Reindarstellung von $B(SeCF_3)_3$ muß das anfangs grün anfallende Produkt mittels Kühlbädern noch fraktioniert werden. Chemisch reines Tris(trifluormethylseleno)boran ist eine wasserklare, hochsiedende Verbindung mit einem Schmelzpunkt von -51 bis -49°C.

Die analysenreine Verbindung erweist sich als eine bei Raumtemperatur über mehrere Stunden nahezu beständige Substanz. Im festen Zustand bei -80°C im Vakuum aufbewahrt, scheint sie unbegrenzt haltbar.

$B(SeCF_3)_3$ kann als analoge Verbindung zum Tris(methylseleno)-boran $B(SeCH_3)_3$ angesehen werden. Wie in allen dreibindigen Borverbindungen liegen auch hier alle Selenatome in einer Ebene, so daß eine sp^2-Hybridisierung des Bors angenommen werden kann[78]. Vergleicht man das Schwingungsspektrum von $B(SeCF_3)_3$ mit dem des $B(SeCH_3)_3$, so fällt auf, daß die B-Se-Valenzschwingungen im selben Bereich liegen und ähnliche Intensitäten aufweisen[75]. Die sp^2-Hybridisierung des Bors bestätigt nicht nur das Infrarotspektrum; auch das

^{19}F-NMR-Spektrum legt ein symmetrisches Molekül nahe. Es zeigt ein Singulett mit ^{77}Se-Satelliten.

Der nicht vernachlässigbare Bor-Selen-Doppelbindungscharakter, der dem Molekül $B(SeCH_3)_3$ zugeschrieben wird[78], wird durch die elektronegativen CF_3-Gruppen in $B(SeCF_3)_3$ sicherlich geschwächt. Dies macht sich einmal durch die, wenn auch geringfügige Verschiebung der B-Se-Valenzschwingung nach niedrigeren Wellenzahlen, und zum anderen durch die größere Fähigkeit zur Adduktbildung mit aprotischen Basen, bemerkbar (vgl. D.5.).

$B(SeCF_3)_3$ ist wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen sehr hydrolyseempfindlich. An feuchter Luft oder in nicht ganz trockenen Lösungsmitteln bildet sich spontan Borsäure und Trifluormethanselenol:

$$B(SeCF_3)_3 \xrightarrow{H_2O} B(OH)_3 + 3\ CF_3SeH$$

$B(SeCF_3)_3$ ist in allen aprotischen organischen Solventien gut löslich.

D.5. Adduktbildung von $B(SeCF_3)_3$ mit Trimethylamin

Nucleophile protische Reagenzien bewirken bei den bisher bekannten Tris(organoseleno)boranen erwartungsgemäß Spaltung der Bor-Selen-Bindungen. So reagieren Wasser, Halogenwasserstoffe, Alkohole, Thiole und stärker nucleophile Selenole wie

Selenophenol mit Tris(organoseleno)boranen zu Selenolen und den entsprechenden Boranen. Man stellt sich diese Reaktion so vor, daß sie über einen Komplex mit tetraedrisch koordiniertem Bor verlaufen, aus dem dann RSeH abgespalten wird:

$$(RSe)_3B + R'XH \longrightarrow [((RSe)_3BXR')H] \longrightarrow (RSe)_2BXR' + RSeH$$

Trotzdem war es bisher nicht gelungen, stabile tetraedrische Addukte auch aprotischer Elektronenpaar-Donatoren an Tris(orgonoseleno)boranen zu isolieren[75].

Im $B(SeCF_3)_3$ hatte man nun eine Verbindung, die durch die elektronegativen CF_3-Gruppen die Lewis-Säure-Funktion am Bor erhöht, was einen nucleophilen Angriff einer Lewis-Base begünstigt.

Setzt man äquimolare Mengen $B(SeCF_3)_3$ und Trimethylamin bei $-50^{\circ}C$ in Pentan um, so bildet sich ein weißer Feststoff. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Addukt Tris(trifluormethylseleno)boran-Trimethylamin:

$$B(SeCF_3)_3 + N(CH_3)_3 \longrightarrow (CF_3Se)_3B{\cdot}N(CH_3)_3$$

Die Substanz wird durch ^{19}F- und H-NMR-Spektren als 1:1-Addukt charakterisiert. Interessant an diesem Molekül erscheint die hohe tetraedrische Symmetrie am Boratom, die sich sowohl im ^{19}F- als auch im Protonen-Spektrum

durch ein ausgeprägtes Quadruplett, bewirkt durch das Quadrupolmoment des Bors, bemerkbar macht. Dies erscheint insofern interessant, weil bei der entsprechenden Schwefelverbindung[71] diese Quadrupolkopplung nicht beobachtet wird.

Das Salz ist verhältnismäßig hydrolyseunempfindlich und zeigt im Vakuum nur eine geringe Neigung zur Zersetzung. Beim längeren Aufbewahren zerfällt es langsam zu einer rotschwarz-braunen Masse. Der Feststoff löst sich gut in aprotischen,polaren organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Aceton und Hexamethylenphosphorsäuretriamid, durch allesamt er jedoch zumindest langsam zersetzt wird. Weiterführende Untersuchungen sind erforderlich, um diese Zerfallsreaktionen zu erforschen. In Analogie zu der entsprechenden Schwefelverbindung, erscheint ein $(CF_3Se)_2CSe$ als Produkt durchaus denkbar.

D.6. Herstellung von Selenocarbonyldifluorid (Zerfall von $B(SeCF_3)_3$)

Hauptziel dieser Arbeit war nicht die Verbindung $B(SeCF_3)_3$. Diese sollte als eine mögliche, vielversprechende Ausgangsverbindung für die Darstellung von F_2CSe in Betracht gezogen werden.

Die Untersuchung, ob Tris(trifluormethylseleno)boran sich in die gewünschte Richtung zersetzen würde, war am einfachsten in einer Infrarotküvette auszuführen. Man

füllte $B(SeCF_3)_3$ in die Küvette ein und nahm in Abständen von einer Stunde ein Schwingungsspektrum auf. Der erhoffte Zerfall zu Selenocarbonyldifluorid und Bortrifluorid schien sich zu bestätigen.

Die Bor-Selen-Schwingungsbanden nahmen stark ab und die charakteristischen BF_3-Banden wurden intensiver. Außerdem wuchs im C-Se-Doppelbindungsbereich, verglichen mit Selenkohlenstoff[44], eine starke Bande. Diese wies eine der C-S-Doppelbindung im F_2CS analoge Bandenstruktur mit PQR-Aufspaltung auf[80].

Dies bedeutete, daß eine präparative Nutzung des Prozesses noch nicht gewährleistet war. Prinzipiell gab es zwei Möglichkeiten die Zersetzung der Borverbindung zu beschleunigen:

1.) Pyrolyse

2.) Chemische Beeinflussung der Bindungsstärke der B-Se-Bindung

D.6.1. Pyrolyse des Tris(trifluormethylseleno)borans

Die Zersetzung von $B(OCF_3)_3$ verläuft bereits bei Raumtemperatur quantitativ[80)82)]:

$$B(OCF_3)_3 \xrightarrow[25^\circ C]{} 3\ F_2CO + BF_3$$

Der Zerfall von $B(SCF_3)_3$ verläuft analog, ist jedoch langsamer:

$$B(SCF_3)_3 \longrightarrow 3\ F_2CS + BF_3$$

Außerdem entsteht $(CF_3S)_2C(S)$ und bei erhöhter Temperatur $(CF_3S)C(S)F$ und weitere nicht identifizierte Produkte[70)71)].

Da anzunehmen war, daß Selenocarbonyldifluorid eine niedrig siedende Verbindung und theoretisch sowie aus den bisherigen Versuchen schließend, eine katalytisch leicht beeinflußbare Substanz sein würde, sollte bei der thermischen Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$ eine bestimmte Folge im apparativen Aufbau gewählt werden. Die Borverbindung wurde zuerst im Vakuum durch ein zwei Meter langes spiralförmiges Pyrolyserohr destilliert. Daran waren zwei Fallen angeschlossen, die auf -100°C und -196°C gekühlt waren. In der ersten Falle sollten unzersetztes $B(SeCF_3)_3$ und andere höher siedende Nebenprodukte abgefangen werden. In der zweiten Falle sollten sich BF_3, F_2CSe und mögliche niedrig siedende Substanzen sammeln.

Im Ergebnis erbrachte die Pyrolyse, die zwischen 50°C und 180°C durchgeführt wurde, nur Spuren von Selenocarbonyldifluorid. F_2CSe konnte aber erstmals ^{19}F-NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Als Hauptprodukte bildeten sich $(CF_3Se)_2$ und andere nicht charakterisierbare Substanzen. Somit erbrachte die thermische Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$ für die präparative Darstellung von F_2CSe noch nicht den gewünschten Erfolg.

D.6.2. Katalytische Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$

Es stand nun die Untersuchung an, wie sich die Bindungsstärke der Bor-Selen-Bindung schwächen ließ.

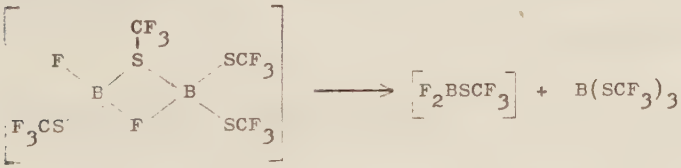
Haas und Häberlein[70)71)] prüften den Zerfall von $B(SCF_3)_3$. Sie konnten spektroskopisch aber keine Verbindungen $FB(SCF_3)_2$ und F_2BSCF_3 nachweisen. Da eine kurze Lebensdauer dieser Substanzen angenommen wurde, schlug man folgendes Reaktionsschema vor:

$$B(SCF_3)_3 \longrightarrow [FB(SCF_3)_2] + F_2CS$$

$$2\,[FB(SCF_3)_2] \xrightarrow{\text{schnell}} [F_2BSCF_3] + B(SCF_3)_3$$

$$[F_2BSCF_3] + [FB(SCF_3)_2] \xrightarrow{\text{schnell}} B(SCF_3)_3 + BF_3$$

Den schnellen Austausch von Fluor gegen eine CF_3S-Gruppe erklären sie sich durch eine kurzzeitige Dimerisierung über einen Brückenmechanismus:



Es spricht auch nichts gegen einen schnelleren Zerfall der bereits Fluor-substituierten Borverbindungen, der am jeweiligen Dimeren noch favorisiert sein sollte. Dies läßt

sich folgendermaßen verstehen. Fluor als Ligand am Bor bewirkt erfahrungsgemäß eine starke p^{π}-Rückbindung (geringere Lewissäurestärke in BF_3). Diese wird in gewissem Umfang auch von den Schwefelatomen in $B(SCF_3)_3$ ausgeübt. Durch Ersatz einer CF_3S-Gruppe gegen Fluor besetzen die p-Elektronen des Halogens weitgehend das freie p-Orbital am Bor, was eine Lockerung der Bor-Schwefel-Bindung zur Folge hat. Somit erscheinen $FB(SCF_3)_2$ und F_2BSCF_3 unbeständiger als $B(SCF_3)_3$. Bei einem Brückenmechanismus kommt es sozusagen zur größten Schwächung der B-S-Bindung, da hierfür tetraedrisch koordinierte Boratome angenommen werden müssen, die nur noch reine B-S-σ-Bindungen zulassen.

Die temperaturabhängige Dimerisierung von $B(SCF_3)_3$ läßt vermuten, daß der Zerfall des Dimeren bei tiefen Temperaturen nicht mehr gewährleistet ist und daß seine kurzzeitige Bildung bei höheren Temperaturen unwahrscheinlicher wird. Somit hängt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zum Zerfall nach F_2CS bei Raumtemperatur von der Geschwindigkeit der Bildung eines Dimeren, d.h. einer tetraedrischen Koordination am Bor ab.

Diese Überlegungen stehen im Einklang mit der größeren Zersetzungstendenz von H_3SiSCF_3 [31], $B(SCF_3)_3$ [70][71] und $B(SeCF_3)_3$ in Gegenwart von $Hg(SCF_3)_2$ bzw. $Hg(SeCF_3)_2$ bei Raumtemperatur. Dabei läßt sich das kurzzeitige Auftreten hypothetischer Salze der fünf- oder sechs- bzw. vierfachkoordinierten Silicium- bzw. Borverbindungen formulieren:

$$B(SeCF_3)_3 + Hg(SeCF_3)_2 \longrightarrow (HgSeCF_3)(B(SeCF_3)_4)$$

Die Salze zerfallen nun weit schneller zu den Carbonyldifluoriden. Die Bildung von Di- und Trimeren des F_2CS und vermutlich auch des F_2CSe läßt sich durch Sekundärreaktionen erklären:

$$B(SCF_3)_3 + F_2CS \longrightarrow CF_3SC(S)F + FB(SCF_3)_2$$

$$B(SCF_3)_3 + CF_3SC(S)F \longrightarrow (CF_3S)_2C(S) + FB(SCF_3)_2$$

Die gewonnenen Erkenntnisse sollten nun gezielt ausgenutzt werden. Es wurde der gleiche apparative Aufbau wie bei der Pyrolyse von $B(SeCF_3)_3$ verwandt. Statt des Pyrolyserohres benutzte man jetzt ein U-Rohr, das mit Lithiumfluorid auf Glaswolle gepackt war. Durch Variation der Beheizung des U-Rohres erzielte man bei 110°C eine maximale Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$ zu dem gelb gefärbten Selenocarbonyldifluorid und BF_3. Der Zerfall läßt sich formal wie folgt schreiben:

$$B(SeCF_3)_3 + LiF \longrightarrow Li(FB(SeCF_3)_3) \longrightarrow FB(SeCF_3)_2 + LiF + F_2CSe$$

$$FB(SeCF_3)_2 + LiF \longrightarrow Li(F_2B(SeCF_3)_2) \longrightarrow F_2BSeCF_3 + LiF + F_2CSe$$

$$F_2BSeCF_3 + LiF \longrightarrow Li(F_3BSeCF_3) \longrightarrow BF_3 + LiF + F_2CSe$$

Als Nebenprodukte erhält man $(CF_3Se)_2$ und weitere nicht näher charakterisierte Substanzen, die sich auch nur schwer untersuchen ließen. Von ihrer rot-violetten Farbe her zu urteilen und aus massenspektroskopischen Untersuchungen lassen sie sich vielleicht als lineare Di- oder Trimere des F_2CSe deuten.

Anstelle von Lithiumfluorid als Zersetzungskatalysator kann man analog auch Natrium- und Kaliumfluorid verwenden. Die Reaktionen scheinen mit höherer Ordnungszahl der Alkalielemente besser zu verlaufen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß die latente Energie der Alkalifluoride, die aufzuwenden ist für die Bildung der Alkalitetraborate wie $Me(FB(SeCF_3)_3)$ mit steigendem Atomgewicht abnimmt[83]:

LiF	240,1 kcal/Mol
NaF	213,4 "
K F	189,7 "
RbF	181,6 "
CsF	173,7 "

Der Einsatz von Rubidium- und Cäsiumfluorid sollte sich somit noch günstiger auswirken. Die durch RbF oder CsF mögliche Di- oder Trimerisierung von F_2CSe [117] sollte dabei auf Grund der geringen Konzentration an Selenocarbonyldifluorid im U-Rohr vernachlässigbar bleiben.

D.6.3. Reinigung von Selenocarbonyldifluorid

Die Herstellung von Selenocarbonyldifluorid war gelungen, bisher aber nur in einem Gemisch mit Bortrifluorid. Seine Reindarstellung erwies sich als äußerst schwierig.

Alle Versuche, BF_3 durch fraktionierte Kondensation mittels einer Vakuumapparatur und verschiedenen Kühlbädern von F_2CSe abzutrennen, waren nur unvollständig. Außerdem destillierte immer ein gewisser Teil der Carbonylverbindung mit ab. Weiterhin bildete sich an den Kondensationsstellen des Glases jedesmal ein weißer Feststoff, der wie vermutet und wie sich später zeigte polymeres F_2CSe darstellte.

Auch Versuche, BF_3 chemisch von F_2CSe abzutrennen, indem man die Fähigkeit zur Adduktbildung des Bortrifluorids mit Basen ausnutzen wollte, verliefen nicht in der gewünschten Weise. Von F_2CS war bekannt, daß dies ebenfalls mit Basen reagiert. Aus dem Grund war nur eine kurze Verweilzeit des BF_3/F_2CSe-Gemisches an diesen erlaubt. Mit Aminen reagierte es unter Zerfall des Selenocarbonyldifluorids, was sich durch eine Selenabscheidung bemerkbar machte. Triphenylphosphin und die Alkalifluoride erwiesen sich für eine Trennung unbrauchbar, da sie kein BF_3 absorbierten.

Für chemische Reaktionen ausreichend sauberes Selenocarbonyldifluorid erhält man, indem das BF_3 aus der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Produktfalle durch kurzzeitiges

Auftauen abdestilliert wird. Man kontrolliert diesen Vorgang mittels einer nachgeschalteten evakuierten Falle, die ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Beim Erscheinen von Selenocarbonyldifluorid in der Auffangfalle, das sich in seiner charakteristischen gelben Farbe von dem farblosen Bortrifluorid deutlich abhebt, unterbricht man diesen Prozeß durch Herunterfrieren der Produktfalle auf -196°C. Nach öfterem Wiederholen dieses Destillationsvorgangs gewinnt man ein an Selenocarbonyldifluorid stark angereichertes BF_3/F_2CSe-Gemisch.

Zu physikalisch reinem Selenocarbonyldifluorid gelangt man, indem das F_2CSe zunächst polymerisiert wird. Nach dem Entfernen des BF_3 wird es thermisch depolymerisiert. Diese Reaktionen werden in den Abschnitten D.7. und D.8. beschrieben. Dabei zeigte sich, daß BF_3 quantitativ, bezogen auf eingesetztes $B(SeCF_3)_3$ nach dem angegebenen Zerfall, entsteht, so daß auch während der Zersetzung die Bildung von Tretrafluoroborat ausgeschlossen ist.

D.6.4. Struktur und Eigenschaften von Selenocarbonyldifluorid

Bei F_2CX-Molekülen mit C_{2v}- oder C_s-Symmetrie werden sechs Grundschwingungen beobachtet, die alle IR-aktiv sind. Bei C_{2v}- erwartet man drei und bei C_s-Symmetrie vier polarisierte Ramanbanden[84]. Unter der Voraussetzung, daß die Ramanbanden bei 701/710 cm^{-1} durch Fermiresonanz mit

der Oberschwingung 2 x 352 cm^{-1} bedingt sind, erhält man für das Molekül F_2CSe nur drei polarisierte Grundschwingungen. Somit darf man für das Selenocarbonyldifluorid eine C_{2v}-Symmetrie annehmen. Es weist also wie F_2CO und F_2CS eine planare Konformation auf, d.h. eine sp^2-Hybridisierung am Kohlenstoffatom.

Die Struktur F_2CSe wird außer aus den Schwingungsspektren aus dem Fehlen von Se-F-Bruchstücken im Massenspektrum bestätigt.

Die Gleichheit der Fluoratome ergibt sich sowohl aus dem ^{77}Selen- als auch aus dem ^{19}Fluor-NMR-Spektrum. Das ^{77}Se-Resonanzspektrum liefert das durch die beiden Fluoratome bedingte Triplett und das ^{19}F-Resonanzspektrum das erwartete Singulett. Die ungewöhnlich große Verschiebung nach niedrigem Feld für die Fluorresonanz steht im Einklang mit der Reihe der Carbonylfluoride[32]:

F_2CO	+21,5 ppm
F_2CS	-40,7 ppm
F_2CSe	-65 ppm

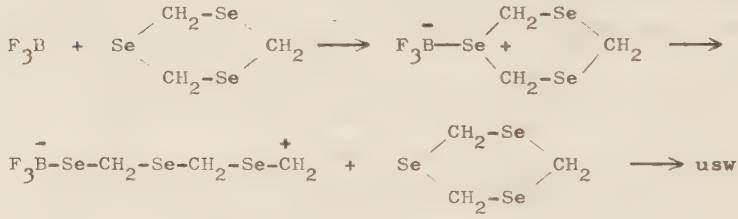
Selenocarbonyldifluorid ist bei Raumtemperatur ein gelbes Gas. Sein Siedepunkt beträgt -28°C (extrapoliert). Die niedrige Siedetemperatur zeigt im Vergleich mit F_2CO (-83°C) und F_2CS (-62,5°C), daß F_2CSe als monomeres Molekül in Substanz vorliegt.

Im flüssigen Zustand bei -80°C in einer Tiefkühltruhe polymerisierte F_2CSe innerhalb von zwei Wochen. Es ist möglich, daß dafür geringe Lichteinwirkung, Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit verantworlich waren. In gut ausgeheizten, im Hochvakuum abgeschmolzenen und im Dunkeln aufbewahrten Kappilaren, polymerisierte F_2CSe bei -80°C nicht. Bei Raumtemperatur und diffusem Tageslicht oligomerisiert Selenocarbonyldifluorid bereits in zwölf Stunden.

In Hexafluorbenzol und Dichlormethan ist F_2CSe gut löslich.

D.7. Darstellung von polymerem Selenocarbonyldifluorid

1,3,5-Triselan polymerisiert in Gegenwart von Bortrifluorid bei 235°C nach folgendem Mechanismus[85]:



Vorausgesetzt, daß dem Selenocarbonyldifluorid wie dem F_2CS die Schreibweise $F_2\overset{+}{C}-\overset{-}{Se}$ näher kommt als $F_2C{=}Se$, was durch die Aufnahme von Photoelektronenspektren bestimmt werden könnte,[42] ist die Basizität des Selenatoms in diesem Molekül gegenüber den Selenatomen in 1,3,5-Triselan

stark erhöht. Aus diesem Grunde ist es auch verständlich, daß F_2CSe in Gegenwart von BF_3 bereits innerhalb von zwölf Stunden, bei -80°C in der Kühltruhe aufbewahrt, vollständig polymerisiert.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit scheint von der Konzentration an BF_3 abzuhängen. Dies erklärt sich, wenn man bedenkt, daß bei hohem BF_3-Gehalt mehr Einheiten des Typs $F_3B^{-}\text{-}Se^{+}CF_2$ gebildet werden, die polymerisationshemmend wirken. Bei geringem BF_3-Gehalt ist die Polymerisation bereits in der angegebenen Zeit vollendet, während sie in Anwesenheit von viel BF_3 mehr als 48 Stunden in Anspruch nimmt.

Es ist daher von Vorteil, wenn man das bei der Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$ gewonnene BF_3/F_2CSe-Gemisch nach dem unter D.6.3. beschriebenen Verfahren zwei- bis dreimal destilliert.

Das im Vakuum bei Temperaturen zwischen 40°C und 50°C von den flüchtigen Bestandteilen befreite $(F_2CSe)_n$ zeigte von Versuch zu Versuch einen unterschiedlichen Schmelzbereich, der jedoch in den Grenzen 40-70°C lag.

$(F_2CSe)_n$ ist ein weißes, wachs- bis gummiartiges Material, das geschmolzen einem schwach-gelbem Flüssigklebstoff gleicht. Das Polymere ist in siedendem Äther löslich und verfärbt sich dabei nach hellbraun. Es zeigt keine Halbleitereigenschaften[86]. $(F_2CSe)_n$ ist gegenüber $HCL_{konz.}$ oder HNO_3 konz. beständig. In Königswasser zersetzt es sich.

D.8. Pyrolyse von $(F_2CSe)_n$ (Reindarstellung von Selenocarbonyldifluorid und Darstellung von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan)

Während $(H_2CSe)_n$ thermisch bis 225°C stabil ist[85], beginnt $(F_2CSe)_n$ sich bereits bei 85°C merklich zu zersetzen. Ab 150-160°C zerfällt polymeres Selenocarbonyldifluorid innerhalb kurzer Zeit.

Vergleichsmöglichkeiten ähnlicher Zersetzungsreaktionen bei Selenverbindungen gibt es wenige[87)88)89)90]:

Wie die vorstehende Reaktion zeigt, bildet sich aus dem Polymeren das Monomere zurück. Daß das Diselan weiter in das Monoselan zerfällt, beobachtet man in der Selenchemie bei höheren Temperaturen allgemein.

Pyrolysiert man $(F_2CSe)_n$, indem man die Produkte im Vakuum entfernt, so stellt man einen quantitativen Zerfall fest. Das erhaltene Substanzgemisch läßt sich leicht mittels Kühlbädern auftrennen. Es besteht zu ca. 40% aus dem Monomeren F_2CSe, das so völlig rein hergestellt werden konnte, und zu nahezu 60% aus seinem cyclischen Dimeren 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan. Die gaschromatographische Reinigung von $(F_2CSe)_2$ zeigte, daß auch noch Spuren von $(CF_3Se)_2$ mitentstanden waren.

Wie läßt sich der Zerfall von $(F_2CSe)_n$ deuten? Unter Voraussetzung, daß $(F_2CSe)_n$ strukturell dem $(H_2CSe)_n$ gleicht[29], ist die Bildung des Vierrings $(F_2CSe)_2$ bereits im helixartigen Aufbau des Polymeren vorgegeben, wie man aus der folgenden Abbildung erkennt.

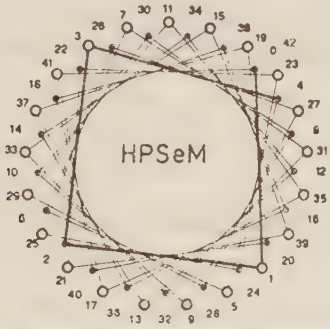


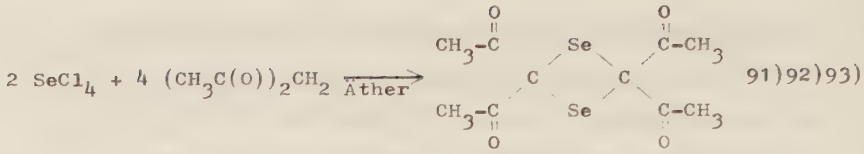
Abb.1 Hexagonales Poly(selenomethylen)

Die Bildung von monomerem Selenocarbonyldifluorid erfolgt vermutlich durch Abspaltung endständiger F_2CSe-Einheiten.

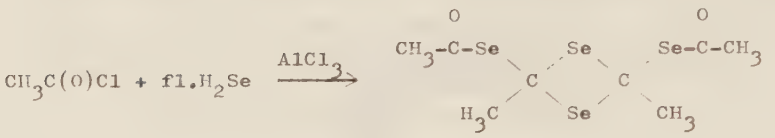
Während F_2CS gegenüber UV-Bestrahlung weitgehend stabil ist[32], bildet sich bei der Gasphasenbestrahlung von F_2CSe ebenfalls 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan.

D.8.1. Struktur und Eigenschaften von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan

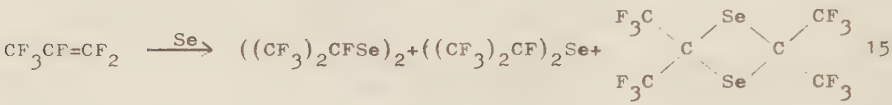
Die einzigen Verbindungen mit einer 1,3-Diseletanstruktur sind bisher:



91)92)93)

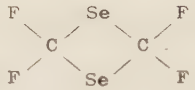


94)



15

Die letzte Substanz wurde nur durch ein Massenspektrum nachgewiesen.

Die Struktur  für 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan ergibt sich durch Vergleich des Schwingungsspektrums mit dem der homologen Schwefelverbindung. Während die C-F-Banden weitgehend lagekonstant bleiben, verschiebt sich die Ringdeformationsschwingung wie erwartet, auf Grund der schwereren Selenatome nach niedrigeren Wellenzahlen.

Den eigentlichen Beweis für eine Vierringstruktur mit den Selenatomen in 1,3-Stellung lieferten Elektronenbeugungsuntersuchungen[95].

Die geometrischen Parameter sind:

C-Se = 1,966 ± 0,005 Å CSeC = 81,4 ± 0,4 °
C-F = 1,353 ± 0,006 Å SeCSe = 98,6 ± 0,4 °
FCF = 106,0 ± 1,4 °

Der C-Se-Bindungsabstand ist etwas kürzer als in:

$(CF_3)_2Se$ [58]
C-Se = 1,978 ± 0,009 Å CSeC = 94 ± 2 °
$(CH_3)_2Se$ [96]
C-Se = 1,977 ± 0,012 Å CSeC = 98 ± 10 °

D.h., daß eine durch eventuelle Ringspannung verursachte Verlängerung des C-Se-Abstandes nicht beobachtet wird. Dazu ausgeführte CNDO/2-Rechnungen ergaben, daß hierfür erhebliche Se-Se-Bindungsanteile verantwortlich sind. Sowohl die Ergebnisse für die Wiberg'schen Bindungsindizes, als auch für die Mulliken'schen Bindungsordnungen ergaben einen Bindungsanteil für die Se-Se-Bindung, der ca. 40% der C-Se-Bindung aufweist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Bindungsordnung von 0,4 bezogen auf C-Se = 1 .

Die Planarität des Ringes ergibt sich sowohl aus der Elektronenbeugung, als auch aus dem ^{77}Se-NMR-Spektrum. Das erhaltene Quintett zeigt die Gleichheit aller Fluoratome gegenüber dem ^{77}Se-Kern. Aus diesem Grunde müssen die Fluoratome zum äquatorialen Ringsystem eine axiale Stellung einnehmen.

Somit besitzt $(F_2CSe)_2$, wie auch aus Untersuchungen des IR- und Ramanspektrums und aus Betrachtungen der chemischen Wertigkeit für $(F_2CS)_2$ geschlossen wurde[97], eine D_{2h}-Symmetrie.

Das Singulett der Fluorresonanz steht mit diesen Ergebnissen im Einklang und stimmt ebenso überein mit dem Singulett im Protonenspektrum der Tetraacetylverbindung [93].

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan ist ein bei 38°C schmilzender gelber, in flüssigem Stickstoff fast weißer, kristalliner Festkörper. Er läßt sich bei Raumtemperatur sehr gut sublimieren, so daß man ihn in einer Vakuumapparatur ohne Schwierigkeiten handhaben kann. Die Substanz ist bis 230°C völlig stabil.

Höhere Temperaturen sind also nötig, um dieses Präparat möglicherweise als F_2CSe-Lieferanten auszunutzen:

$$(F_2CSe)_2 \longrightarrow 2\ F_2CSe$$

D.9. Reaktion von Selenocarbonyldifluorid mit Chlor

An die C-S-Doppelbindung vermag F_2CS glatt Chlor zu addieren[32]:

$$F_2CS + Cl_2 \xrightarrow[-78^\circ C]{} ClF_2CSCl$$

Eine analoge Reaktion war auch für das F_2CSe zu erwarten.

Im Unterschied zum Schwefel- ist aber das Selenatom viel leichter in die vierwertige Stufe oxydierbar. Selentetrachlorid ist im Gegensatz zum Schwefeltetrachlorid eine äußerst beständige Substanz. Den gleichen Sachverhalt erkennt man an den beiden folgenden Reaktionen:

$$CF_3SCl + Cl_2 \not\longrightarrow CF_3SCl$$

$$CF_3SeCl + Cl_2 \longrightarrow CF_3SeCl_3$$

Ebenso erklärt sich die starke Ausbeuteverminderung bei der Darstellung von CCl_3SeCl aus CSe_2 und Chlor, wobei unter C-Se-Bindungsspaltung als Hauptprodukt $SeCl_4$ gebildet wird[4]:

$$CCl_3SeCl \xrightarrow{Cl_2} CCl_3SeCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + SeCl_4$$

Andererseits sind aber die Selentrichloride so instabil, daß sie leicht wieder unter Abgabe von Chlor in die entsprechenden Selenylchloride zerfallen[98)99)100)]:

$$RSeCl_3 \longrightarrow RSeCl + Cl_2$$

Es scheint, als ob im Vakuum ein Gleichgewicht zwischen dem Trichlorid, dem Chlorid und Chlor bestünde.

Bridger und Pittman[30] fanden ferner, daß beim Erhitzen von Chlormethylselenylchlorid eine Disproportionierung

stattfindet, die durch folgende beiden Gleichungen dargestellt werden kann:

$$3\ ClH_2CSeCl \longrightarrow ClH_2CSeCl_3 + (ClH_2CSe)_2$$

$$ClH_2CSeCl + ClH_2CSeCl_3 \longrightarrow (ClH_2C)_2Se + SeCl_4$$

Foster[101] fand diese Disproportionierung auch bei Arylselenylchloriden.

Betrachtet man nun die Reaktion zwischen F_2CSe und Chlor, die bereits bei -80°C nach kurzer Zeit beendet ist, so wird eine tief rote Flüssigkeit gebildet und in geringen Mengen ein gelb-weißer Festkörper. Versuche, die Flüssigkeit im Vakuum durch fraktionierte Kondensation von der Festsubstanz abzutrennen, schlugen fehl. Der Feststoff bildete sich, vermutlich auf Grund des angegebenen Gleichgewichts zwischen dem Trichlorid, dem Chlorid und Chlor, jeweils wieder aufs neue:

$$ClF_2CSeCl_3 \longrightarrow ClF_2CSeCl + Cl_2$$

$$ClF_2CSeCl + Cl_2 \longrightarrow ClF_2CSeCl_3$$

Ein jedesmal blieb aber in der Produktfalle ein Teil des Festkörpers zurück, so daß man annehmen mußte, daß er sich während der Fraktionierung durch Zerfall des Selenylchlorids

nachbildete. Dieselben Beobachtungen hatten Bridger und Pittman[30] gemacht. Somit wird der gleiche Disproportionierungsmechanismus für das ClF_2CSeCl vorgeschlagen:

$$3\ ClF_2CSeCl \longrightarrow ClF_2CSeCl_3 + (ClF_2CSe)_2$$

$$ClF_2CSeCl + ClF_2CSeCl_3 \longrightarrow (ClF_2C)_2Se + SeCl_4$$

Wird die frisch hergestellte rote Flüssigkeit sofort gaschromatographisch aufgetrennt, so erhält man das rote Chlordifluormethylselenylchlorid und farbloses bis ganz schwach gelbes Bis(chlordifluormethyl)selan.

Sauberes ClF_2CSeCl ist bei Raumtemperatur eine beständige Substanz. Sie ist jedoch sehr hydrolyseempfindlich und raucht an feuchter Luft.

Das überraschenderweise angenehm riechende Selan zeigt überhaupt keine Neigung zum Zerfall.

D.10. Darstellung von Chlordifluormethylselenocyanat

Der Ersatz von Chlor in Selenylchloriden gegen eine Cyanid-Gruppe wird in einer altbekannten Reaktion wie auch bei Sulfenylchloriden mit Silbercyanid erreicht[10)20)]:

$$RSeCl + AgCN \longrightarrow RSeCN + AgCl$$

Die Umsetzung läuft im allgemeinen ohne Schwierigkeiten auch bereits bei Temperaturen von -50°C ab. Man führt sie im Vakuum in einem Bombenrohr durch.

ClF_2CSeCl reagiert ebenfalls stark exotherm mit Silbercyanid glatt zu ClF_2CSeCN:

$$ClF_2CSeCl + AgCN \longrightarrow ClF_2CSeCN + AgCl$$

Chlordifluormethylselenocyanat oder auch -cyanselan ist eine wasserklare Flüssigkeit.

D.11. Darstellung von Bis(chlordifluormethyl)diselan

Selenylchloride, -bromide und -tribromide lassen sich durch Zink oder Zinn zu den entsprechenden Diselanen reduzieren [8)102)10

$$RSeCl \xrightarrow{Zn \text{ od. } Sn} (RSe)_2$$

Entsprechend reagierte auch ClF_2CSeCl mit Zinngranalien nahezu quantitativ zu $(ClF_2CSe)_2$:

$$ClF_2CSeCl \xrightarrow{Sn} (ClF_2CSe)_2$$

Das Diselan ist eine gelbe Flüssigkeit. Aus dem Farbwechsel von rot über orange nach gelb kann man das Ende der Reaktion gut feststellen.

D.12. Chlorierung von polymerem Selenocarbonyldifluorid

Die Reaktion von Chlor mit $(F_2CSe)_n$ verlief erwartungsgemäß unübersichtlicher als die Addition an das monomere Selenocarbonyldifluorid. Dies erklärt sich schon daraus, daß Selen-Kohlenstoff-Bindungen gespalten werden müssen[10]. Trotzdem findet bereits bei ca. -30°C eine stark exotherme Reaktion statt. Sie liefert als gasförmige Verbindung in geringer Menge Difluordichlormethan, das sich an der Vakuumapparatur leicht abtrennen ließ. Zurück blieb eine rote Flüssigkeit und ein gelb-weißer Feststoff. Die gaschromatographisch aufgetrennte Flüssigkeit bestand zu 10% aus ClF_2CSeCl, 25% $(ClF_2C)_2Se$ und 65% $(ClF_2CSe)_2$ [30].

D.13. Darstellung von Bromdifluormethylselenylbromid

Brom wird an F_2CS ebenso wie Chlor glatt bereits bei -78°C addiert gemäß[32]:

$$F_2CS + Br_2 \xrightarrow[-78^\circ C]{} BrF_2CSeBr$$

Selenylbromide werden gewöhnlich wie auch die Selenylchloride durch einen Überschuß von Brom zu den Tribromiden aufoxydiert[102)104)]:

$$RSeBr + Br_2 \longrightarrow RSeBr_3$$

Ist R jedoch die elektronegative CF_3-Gruppe so findet die Oxydation zu CF_3SeBr_3 nicht statt[10]. Es war nun interessant zu prüfen, ob die BrF_2C-Gruppe genügend elektronegativ sein würde, um die Bildung von BrF_2CSeBr_3 zu verhindern.

Brom zu F_2CSe sowohl stöchiometrisch als auch im Überschuß zugesetzt, führte stets nur zu einem 1:1 Umsatz:

$$F_2CSe + Br_2 \longrightarrow BrF_2CSeBr$$

Bromdifluormethylselenylbromid ist eine hochsiedende dunkelrot-braune Flüssigkeit. Sie ist erwartungsgemäß hydrolyseempfindlich und raucht an feuchter Luft. Mit Zinn reagiert sie innerhalb kurzer Zeit zu einer gelben Flüssigkeit, die vermutlich $(BrF_2CSe)_2$ darstellt. Zu ihrer Charakterisierung bedarf es weiterer Daten.

D.14. Versuche zur Darstellung von Selenocarbonyldichlorid durch Fluor-Chlor-Austausch in Selenocarbonyldifluorid

Da die Stabilität von Selenocarbonylverbindungen weitgehend von der π-Donatorfähigkeit der Kohlenstoffsubstituenten abzuhängen scheint[42], sollte Cl_2CSe sicherlich weit instabiler sein als F_2CSe, da Fluor gegenüber Chlor weit bessere Donoreigenschaften zeigt.

Für Umhalogenierungen (C-F in C-Cl) stehen PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, $CaCl_2$ und BCl_3 zur Verfügung. Bortrichlorid hatte sich bei Umsetzungen mit $(FC(O)S)_2$ als das beste Chlorierungsmittel erwiesen[124]:

$$3\ (FC(O)S)_2 \quad + \quad 2\ BCl_3 \longrightarrow 3\ (ClC(O)S)_2 \quad + \quad 2\ BF_3$$

Andererseits war aber auch die Lewissäurestärke in BCl_3 gegenüber BF_3 erhöht, so daß mit einer schnelleren Polymerisation von F_2CSe zu rechnen war. Dies war der Fall. Bereits bei -80°C polymerisierte F_2CSe in Gegenwart von Bortrichlorid sehr rasch. Beim Auftauen auf Raumtemperatur entstand zwar nach 24 Stunden in geringer Menge eine hochviskose rote Flüssigkeit, die im Schwingungsspektrum auch C-Cl-Banden zeigte, deren Eigenschaften aber ansonsten nicht mit einem monomeren Cl_2CSe vereinbar zu sein schienen.

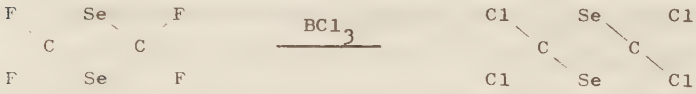
Polymerisationshindernd wirkt allgemein eine große Verdünnung. So wurde F_2CSe auch in Benzol und Dichlormethan mit Bortrichlorid umgesetzt. Im Reaktionsergebnis erhielt man BF_3 und vermutlich Oligomere von Cl_2CSe, jedoch kein Monomeres.

Destilliert man F_2CSe durch ein U-Rohr, das mit Aluminiumchlorid oder Calciumchlorid gepackt ist, so findet man bei Temperaturen zwischen 25-100°C entweder überhaupt keinen Umsatz oder eine Ablagerung eines roten Produktes auf dem Chlorierungsmittel.

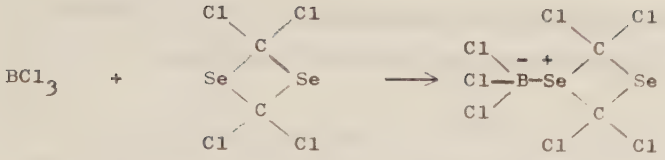
D.15. Darstellung von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan

Mit dem 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan stand eine Substanz zur Verfügung, die durch gezielten Fluor-Chlor-Austausch in ein Dimeres des Selenophosgens umwandelbar sein sollte. Die bereits von Yarovenko[21)] erwähnte Verbindung sollte sich nun einwandfrei herstellen und charakterisieren lassen. Ferner erschien sie durch ihre Konstitution als das geeignetste Ausgangsprodukt zur Herstellung eines monomeren Selenocarbonyldichlorids.

Bei der Umsetzung von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan mit Bortrichlorid zeigte sich, daß beide Substanzen gut mischbar waren. Das im Überschuß zugesetzte BCl_3 reagierte bereits bei 6°C und wandelte bei Raumtemperatur $(F_2CSe)_2$ schnell zu $(Cl_2CSe)_2$ um. Dies kann man deutlich erkennen, weil aus dem anfänglichen Flüssigkeitsgemisch hellgelbe Kristalle ausfallen:



Mit zunehmender Reaktionsdauer erfolgt eine Farbvertiefung nach orange. Dieser Farbwechsel ist vermutlich auf eine Lewis-Säure-Base-Adduktbildung des BCl_3 und $(Cl_2CSe)_2$ zurückzuführen[85)]:



Denn, wie sich beim Abdestillieren von BF_3 und überschüssigem BCl_3 zeigte, konnte man die Kristalle erst durch Heizen auf 90°C von restlichem Bortrichlorid befreien. Dabei hellte sich ihre Farbe wieder auf.

Die Reaktionszeit darf andererseits auch nicht zu kurz gewählt werden, weil dann der Umsatz nicht vollständig ist. Dies erkennt man am Auftreten von verbleibenden C-F-Banden im Infrarotspektrum.

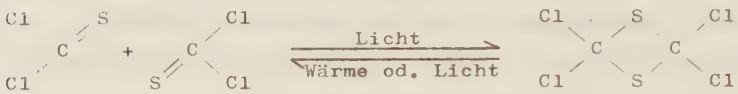
2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan löst sich gut in Dichlormethan und Benzol. Aus wenig Chloroform oder viel Tetrachlorkohlenstoff läßt es sich umkristallisieren.

$(Cl_2CSe)_2$ zeigt auch im sauberen Zustand einen eigentümlichen Farbwechsel. Aus Chloroform umkristallisiert erhält man hellgelbe Kristalle. Erhitzt man die Substanz im Vakuum, so schlagen sich auf den kälteren Stellen des Glases dunkelgrüne Kristalle nieder. Vielleicht ergeben Strukturuntersuchungen eine Erklärung für diesen Sachverhalt.

Der Schmelzpunkt von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan liegt bei 154-156°C.

D.15.1. Versuche zur Herstellung von Cl_2CSe durch Pyrolyse und durch UV-Bestrahlung von $(Cl_2CSe)_2$

Schönberg und Stephenson[105] geben für die Dimerisierung von Thiophosgen folgendes Gleichgewicht an:



Würde sich cyclisch-dimeres Selenophosgen analog verhalten, so sollte es möglich sein, wenn auch das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite läge, das Monomere durch ständiges Entfernen im Vakuum zu gewinnen.

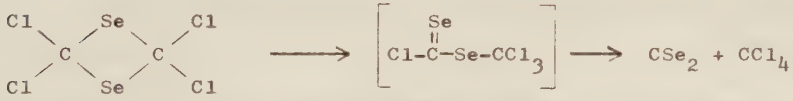
Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wurde jedoch nur Tetrachlorkohlenstoff in der Auffangfalle erhalten.

Destilliert man 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan durch eine zwei Meter lange Glasspirale, die in einem Ölbad auf 200°C geheizt wird, so kondensiert in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle eine tiefblaue Substanz. Entfernt man jedoch das Dewargefäß, so verschwindet die blaue Farbe bereits bei tiefen Temperaturen und es bildet sich ein schwach gelbes Polymeres. Zusätzlich bilden sich noch Tetrachlorkohlenstoff und Selenkohlenstoff, die im Vakuum abdestilliert und nachgewiesen werden können. Das Massenspektrum des Polymeren deutet auf Einheiten von $ClC(Se)SeCCl_3$ hin. Ob zusätzlich auch polymeres Selenophosgen entstanden

war, läßt sich nicht entscheiden, da es bis auf CCl_3^+ und CCl_3Se^+ die gleichen Bruchstücke liefern sollte.

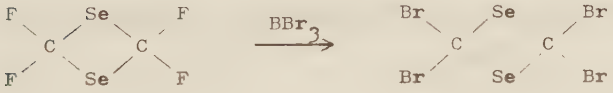
Versucht man $(Cl_2CSe)_2$ bei 200°C unter Normaldruck zu destillieren, so erhält man Selenkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Somit läßt sich aus den bisher durchgeführten Versuchen sagen, daß 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan nicht wie sein Schwefelanalogon unter symmetrischer Spaltung in das Selenocarbonyldichlorid, sondern zu CSe_2 und CCl_4 zerfällt:



D.16. Darstellung von 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-diseletan

Der Austausch von Fluor in $(F_2CSe)_2$ gegen Brom gelang mit Bortribromid ganz analog wie bei der Umsetzung mit Bortrichlorid:



Zunächst löste sich $(F_2CSe)_2$ in BBr_3. Die nachfolgende Reaktion war schneller und heftiger als mit BCl_3, was aus der schwächeren B-Br-Bindung auch zu erwarten war. Ebenso

machte sich die größere Lewissäurestärke von Bortribromid bemerkbar. Bei längerer Einwirkung der Borverbindung färbte sich das anfangs gelbe Produkt rot, vermutlich auf Grund der gleichen Adduktbildung wie beim BCl_3. Das Bortribromid läßt sich im Vakuum erst bei 100-110°C vollkommen von $(Br_2CSe)_2$ abtrennen, wobei die rote Farbe verschwindet und die Substanz hellgelb wird.

2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-diseletan ist bei Raumtemperatur sowohl in unpolaren als auch polaren organischen Lösungsmitteln kaum löslich. Es läßt sich jedoch aus siedendem Benzol umkristallisieren und so als gelbe Kristalle isolieren.

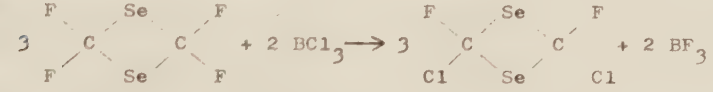
Die vermutete rote Additionsverbindung läßt sich mit Chloroform leicht aus dem Gemisch mit $(Br_2CSe)_2$ herauswaschen. Sie ist sehr hydrolyseempfindlich. Zu ihrer Charakterisierung bedarf es aber weiterer Daten.

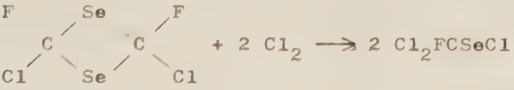
Erhitzt man $(Br_2CSe)_2$ auf 130-140°C, so verfärben sich die Kristalle dunkelgrün. Bei dieser Temperatur zersetzt sich die Substanz schon erheblich zu Selenkohlenstoff und Kohlenstofftetrabromid, so daß kein Schmelzpunkt aufgenommen werden konnte.

D.17. Darstellung von Dichlorfluormethylselenylchlorid

Im Rahmen dieser Arbeit war ferner interessant, ob man auch eine Verbindung $Cl_2FCSeCl$ herstellen konnte, um die Lücke in der Reihe der Chlorfluormethylselenylchloride $Cl_nF_{3-n}CSeCl$ schließen zu können.

Theoretisch sollte es möglich sein die Substanz nach mehreren Verfahren herzustellen:

a.) 



Dieser Weg schien insofern gangbar, da durch Ersatz nur eines Fluoratoms auf einer Seite des Moleküls $(F_2CSe)_2$ sich die Bindungsstärke der verbleibenden C-F-Bindung erhöhen sollte. Da festgestellt worden war, daß bei Raumtemperatur im Überschuß von Bortrichlorid alle vier Fluoratome gegen Chlor ausgetauscht wurden, und daß eine Reaktion überhaupt erst bei 6°C einsetzte, so waren gerade diese Temperatur und eine stöchiometrische Menge Bortrichlorid die günstigsten Bedingungen für einen Umsatz nach $(FClCSe)_2$.

Dies mußte bei der durchgeführten Reaktion der Fall gewesen

sein. Die darauffolgende Chlorierung lieferte zwar nur wenig $Cl_2FCSeCl$ und geringe Mengen ClF_2CSeCl, wie aus einem Vergleich der später rein hergestellten Monofluorverbindung ^{19}F-NMR-spektroskopisch zu ersehen war, dafür aber viel CCl_3F. Somit war eine Umsetzung von $(F_2CSe)_2$ mit BCl_3 zu $(FClCSe)_2$ als Hauptprodukt anzunehmen. Die anschließende Chlorierung aber lieferte im wesentlichen Zerfallsprodukte von $Cl_2FCSeCl$. Eine Reaktion fand auch erst bei Raumtemperatur statt und verlief dann explosionsartig.

b.) Ein zweiter denkbarer Weg für die Darstellung von $Cl_2FCSeCl$ ist die Addition von Chlormonofluorid an 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3,-diseletan:

Diese Reaktion muß noch genauer untersucht werden.

c.) Weiterhin wurden Umsetzungen von Cl_3CSeCl und $Cl_3CSeN(CH_3)_2$, die neu hergestellt und durch Analyse und IR-Spektrum charakterisiert wurde, mit AgF und HgF_2 durchgeführt. Diese Reaktionen führen zu einer Vielzahl von Produkten und schienen für eine Darstellung von $Cl_2FCSeCl$ ungeeignet[106)-109)].

d.) Eine andere Methode, die schließlich auch zum Ziel führte, wurde in Analogie zur Darstellung von CCl_3SeCl

gewählt. Dabei setzt man zunächst Chlormonofluorid mit Selenkohlenstoff im Mol-Verhältnis 1:1 um und läßt dann im gleichen Reaktionsgefäß mit 3 Mol Chlor weiterreagieren:

$$CSe_2 + ClF \longrightarrow \left[F\text{-}\overset{\overset{Se}{\|}}{C}\text{-}SeCl\right]^- \xrightarrow{3\ Cl_2} Cl_2FCSeCl + SeCl_4$$

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kann man jedoch nicht analog der Darstellung von Cl_3CSeCl verfahren. Während man dabei das Trichlormethylselenylchlorid vor der Reindestillation durch kurzzeitiges Waschen mit Wasser von den störenden Selenchloriden abtrennen kann, wobei nur wenig von dem Cl_3CSeCl hydrolysiert, war dies bei der Herstellung von $Cl_2FCSeCl$ nicht mehr möglich. Wegen des einen Fluoratoms ist vermutlich die Se-Cl-Bindung schon so stark polarisiert ($Cl_2FC\overset{+}{Se}\text{-}\overset{-}{Cl}$), daß die kurze Einwirkung von Wasser bereits genügt, um die Substanz nahezu vollständig zu hydrolysieren.

Da bei der Umsetzung von Selenkohlenstoff mit Chlormonofluorid und Chlor neben $Cl_2FCSeCl$ auch $F_2ClCSeCl$ und Cl_3CSeCl gebildet wird, wobei das Trichlorprodukt wie sich zeigte sogar hauptsächlich entsteht, erbrachte die Hydrolyse eine Vielzahl von Substanzen von vermutlich symmetrischen und unsymmetrischen Diselanen. Dies zeigte sich auch im ^{19}F-NMR-Spektrum. Versuche, diese Substanzen destillativ oder gaschromatographisch zu trennen, scheiterten[10].

Bei der Aufarbeitung von $Cl_2FCSeCl$ verzichtet man auf das Waschen mit Wasser. Man trennt das anfängliche Feststoff/Flüssigkeitsgemisch zunächst durch Filtration und fraktioniert anschließend die Flüssigkeit auf. Dabei erhält man in etwa 10%iger Ausbeute, bezogen auf eingesetzten Selenkohlenstoff, Dichlorfluormethylselenylchlorid als eine rote Flüssigkeit. Ebenso entstehen ca. 5% ClF_2CSeCl, 30% Cl_3CSeCl und vermutlich auch CF_3SeCl.

Dichlorfluormethylselenylchlorid gliedert sich physikalisch und chemisch gut in die Reihe der $Cl_nF_{3-n}C$-Selenylchloride ein.

D.18. Darstellung von Dichlorfluormethylselenocyanat

Mit Silbercyanid reagiert Dichlorfluormethylselenylchlorid exotherm und quantitativ zu $Cl_2FCSeCN$[10)20)]:

$$Cl_2FCSeCl + AgCN \longrightarrow Cl_2FCSeCN + AgCl$$

Dichlorfluormethylselenocyanat oder -cyanselan ist eine farblose, stabile Flüssigkeit.

D.19. Darstellung von Bis(dichlorfluormethyl)diselan

$Cl_2FCSeCl$ reagiert mit Zinn ebenfalls unter Austritt von Chlor zum entsprechenden Diselan [8)102)103)]:

$$Cl_2FCSeCl \xrightarrow{Sn} (Cl_2FCSe)_2$$

Die Reaktion ist aber auf Grund der geringeren Polarisation der Se-Cl-Bindung langsamer als beim CF_3SeCl und ClF_2CSeCl.

Bis(dichlorfluormethyl)diselan ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit.

E. DISKUSSION DER SPEKTROSKOPISCHEN ERGEBNISSE

E.1. Schwingungs-Spektren

Zur Charakterisierung der neu hergestellten Verbindungen wurden IR-spektroskopische Untersuchungen im Bereich 4000-400 cm^{-1} vorgenommen. Im Falle des Selenocarbonyldifluorids wurde auch ein Ramanspektrum aufgenommen.

Eine Totalzuordnung sämtlicher in diesen Spektren auftretenden Banden kann nicht gegeben werden. Es lassen sich aber charakteristische Frequenzen ermitteln.

An Hand von wenigen CF_3Se-substituierten Verbindungen erwartet man die ν_{as} (C-F)-Banden im Bereich von 1205-1132 cm^{-1} und die ν_s (C-F)-Banden zwischen 1155-1070 cm^{-1}. Die ν_s (CF_2)-Schwingungen liefern mittelstarke Banden zwischen 751-735 cm^{-1}. Die δ_{as} (CF_3)-Schwingungen werden durch schwache Banden um 535 cm^{-1} angezeigt[73].

Diese, für eine Charakterisierung von $B(SeCF_3)_3$ und $B(SeCF_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$ wichtigen Banden, findet man auch in den IR-Spektren dieser Substanzen. Zusätzlich erwartet man ν_{as} (^{11}B-Se) und ν_{as} (^{10}B-Se). Die Schwingungen treten in Tris(alkylseleno)boranen bei 800 cm^{-1} bzw. 830-835 cm^{-1} als starke Banden auf[75]. Im gleichen Bereich findet man sie für Tris(trifluormethylseleno)boran.

Bei der Ausbildung von tetrakoordinierten Komplexen nimmt die Bindungsstärke zwischen Bor und den ursprünglichen Substituenten ab. Die Frequenzen der B-X-Valenzschwingungen werden niederfrequenter als in den BX_3-Verbindungen[110]. Nach bestem Wissen ist eine Verbindung des Typs $B(SeR)_3 \cdot NR'_3$ bisher nicht bekannt. Da Brom und Selen ein gleiches Atomgewicht haben und die B-Br- bzw. B-Se-Schwingungen in BBr_3 bzw. $B(SeCF_3)_3$ im selben Bereich auftreten, so sollte auch ein Vergleich der IR-Spektren der Trimethylamin-Addukte möglich sein[123]. Die B-Br-Valenzschwingung verschiebt sich nach 677 cm^{-1}. Somit werden die Banden bei 668 cm^{-1} und 702 cm^{-1} $\nu(^{11}B\text{-}Se)$ bzw. $\nu(^{10}B\text{-}Se)$ zugeordnet. Da ν(B-N) in $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ bei 689 cm^{-1} beobachtet wird, überlagern sich ν(B-N) und ν(B-Se) in $(CF_3Se)_3B.N(CH_3)_3$, was aus den breiten Banden auch vermutet werden kann. Die Banden bei 960 cm^{-1} bzw. 828 cm^{-1} werden in $(CH_3)_3N \cdot BBr_3$ ν(C-N) zugeschrieben. Entsprechend findet man sie in $(CF_3Se)_3B \cdot N(CH_3)_3$ bei 959 cm^{-1} und 821 cm^{-1}. Zwischen 1400-1500 cm^{-1} erhält man die C-H-Deformationsschwingungen und zwischen 2800-3000 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingungen.

Bei F_2CX-Molekülen mit C_{2v}-Symmetrie werden die sechs Grundschwingungen wie folgt aufgeteilt:

C_{2v}	Schwingungsrassen	Bandenkontur
ν_1 (ν CX)	a_1	A
ν_2 (ν_s CF_2)	a_1	A
ν_3 (δ_s CF_2)	a_1	A
ν_4 ($\nu_{as}CF_2$)	b_1	B
ν_5 (δ_{as})	b_1	B
ν_6 ( )	b_2	C

Durch Vergleich mit dem F_2CS-Spektrum werden die depolarisierten Ramanlinien in F_2CSe bei 352 cm^{-1} und 560 cm^{-1} den Schwingungen ν_5 und ν_6 zugeordnet. Die polarisierte Doppelbande bei 701/710 cm^{-1} ist bedingt durch Fermiresonanz von ν_2 mit 2 x ν_5. Die beiden weiteren a_1-Banden ν_1 und ν_3 sind ebenfalls dem Ramanspektrum zu entnehmen. Alle gleichrassigen Schwingungen, besonders aber ν_2 und ν_3, sind im F_2CSe stark gekoppelt. Die Schwingung ν_4 (ν_{as} CF_2) wird im Ramanspektrum nicht beobachtet; sie erscheint jedoch im Gasspektrum als starke IR-Bande vom B-Typ. Die IR-Gasspektren konnten nur bei geringen Drucken (bis etwa 10 Torr) aufgenommen werden, da bei höheren Drucken Oligomere entstanden. So wurden nur zusätzlich die stärksten A-Typ-Banden ν_1 und ν_3 gemessen. Bemerkenswert ist, daß die relativ schwachen Banden ν_2, ν_6 und ν_3, die in der Gasphase erst bei etwa 300 Torr zu beobachten sind, im Filmspektrum bereits mit 0,1 mg Substanz erscheinen. Dies ist auf die geringe Bandenbreite der Schwingungen im Festkörper zurückzuführen.

Aus einem Vergleich mit $(F_2CS)_2$[97], kann man die vier stärksten Banden im Spektrum von $(F_2CSe)_2$ zuordnen. Bei 1092 cm^{-1} findet man ($\nu_{as}CF_2$), bei 1057 cm^{-1} (ν_sCF_2), bei 850 cm^{-1} eine Ring- und bei 612 cm^{-1} eine CF_2-Deformationsschwingung. In dieser Reihenfolge entsprechen diese Schwingungen denen des $(F_2CS)_2$-Moleküls mit D_{2h}-Symmetrie ν_8, ν_{16}, ν_{17} und ν_{18}.

Im Zusammenhang mit dem vierfach Fluor-substituierten Ring sollen hier auch die selbst bei hoher Konzentration sehr bandenarmen Spektren von $(Cl_2CSe)_2$ und $(Br_2CSe)_2$ erwähnt werden. In diesen Spektren findet man lediglich die Banden für die C-Cl- bzw. C-Br-Valenzschwingungen. Sie liegen im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen[111].

Die weiterhin neu hergestellten Substanzen lassen sich nun in zwei Gruppen einteilen, mit einem XCF_2Se- (X= Cl,Br) bzw. Cl_2CFSe-Rest. ν(C-F) findet man in XCF_2S-Derivaten ($X \neq F$) um 1100 cm^{-1} [80)112)113)] und bei Substanzen mit einem Cl_2CFS-Rest um 1050 cm^{-1} [114)]. ν(C-Cl) liegt in diesen Verbindungen um 890 cm^{-1} bzw. um 830 cm^{-1}. Für die entsprechenden Selen-enthaltenden Stoffe können sich die Banden bis zu 40 Wellenzahlen nach niedrigeren Frequenzen verschieben.

Die (C-F)-Deformationsschwingungen lassen sich aus den wenigen Spektren nicht mit Bestimmtheit angeben. In $F_nCl_{3-n}CS$-Abkömmlingen erhält man für n=2 $\delta_s(CF_2)$ zwischen 660-635 cm^{-1} und für n=1 δ(CF) bei 540-520 cm^{-1}. In den gleichen Bereichen werden in den Selenverbindungen Banden aufgefunden[115].

Eindeutig läßt sich ν(C≡N) um 2160 cm^{-1} und (Se-C(N)) zwischen 543-520 cm^{-1} zuordnen. Diese Banden zeigen, daß die Verbindungen Selenocyanat- und nicht Isoselenocyanatstruktur aufweisen[73)116)].

Ziemlich sicher kann man auch ν(Se-Cl) angeben. Aus einem Vergleich mit CF_3SeCl[73] und CCl_3SeCl beobachtet man die Schwingung zwischen 430-410 cm^{-1}.

In den nachfolgenden Tabellen werden die für die neu dargestellten Verbindungen beobachteten charakteristischen Frequenzen aufgeführt:

Tab.3. Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden von $(CF_3Se)_3B$ und $(CF_3Se)_3B{\cdot}N(CH_3)_3$

$B(SeCF_3)_3$	$B(SeCF_3)_3{\cdot}N(CH_3)_3$	
1160 (vs,sh)	1130 (vs,sh)	
1142 (vs)	1085 (vs)	
1190 (vs)	1055 (vs,sh)	ν (CF_3)
1070 (vs)		
738 (ms)	737 (ms)	δ_s (CF_3)
533 (w)	530 (w)	δ_{as} (CF_3)
826 (m)	702 (m)	ν $(^{10}B\text{-}Se)$
790 (m)	668 (m)	ν $(^{11}B\text{-}Se)$
	680 (m,sh)	ν (B-N)
	959 (m)	
	821 (m)	ν (C-N)
	1489 (m)	
	1467 (m)	
	1450 (w)	δ (C-H)
	1409 (m)	
	2960 (w)	
	2920 (w)	ν (C-H)
	2850 (w)	

Tab.4. Schwingungsfrequenzen des F_2CSe

Zuordnung	Raman	IR-Gas	$\Delta\nu_{PR}$(cm)	IR-Film
$\nu_1 + \nu_2$		2010		2000
ν_1	1280	1287	15	1305
				1245
ν_4		1208	13	1185
ν_2	710			
$2x\nu_5$	701			700
ν_6	560			555
ν_3	432	430	15	426
ν_5	352			

Tab.5. Zuordnungsvorschläge für die Tetrahalogen-1,3-diseletane

$(F_2CSe)_2$	$(Cl_2CSe)_2$	$(Br_2CSe)_2$	
1092 (vs)			$\nu_{as}(CF_2)$
1057 (vs)			$\nu_s(CF_2)$
850 (s)			δ (Ring)
612 (m)			$\delta(CF_2)$
	725 (vs,sh)		
	711 (vs)		ν (C-Cl)
	700 (vs,sh)		
		650 (vs)	
		630 (vs)	ν (C-Br)

Tab.6. Zuordnungsvorschläge für IR-Banden von F_2XCSe-Derivaten

$F_2ClCSeCl$	$(F_2ClC)_2Se$	$(F_2ClCSe)_2$	$F_2ClCSeCN$	$F_2BrCSeBr$	
1118 (s,sh)	1123 (vs)	1130 (vs)	1130 (s)	1105 (vs)	
1086 (vs)	1082 (s)	1115 (vs)	1115 (s)	1070 (vs)	ν (CF_2)
1070 (s,sh)	1068 (s)	1068 (vs)	1090 (vs)		
662 (s)	667 (s)	865 (s,sh)	877 (s)	783 (vs)	
836 (s)	827 (vs)	853 (s,sh)	852 (vs)		ν (C-X)
		832 (vs)			
639 (w)	644 (w)	637 (w)	641 (w)	620 (w)	
623 (w)	626 (w)	627 (w)	630 (w)		δ_s (CF_2)
			2160 (w)		ν (C≡N)
			528 (w)		ν (Se-C(N))
413 (w)					ν (Se-Cl)

Tab.7. Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden von Cl_2FCSe-Derivaten

$Cl_2FCSeCl$	$Cl_2FCSeCN$	$(Cl_2FCSe)_2$	
1050 (vs)	1052 (vs)	1046 (vs)	ν(C-F)
815 (vs)	828 (vs)	810 (vs)	
779 (vs)	788 (vs)	774 (vs)	$\nu(CCl_2)$
	775 (vs)	766 (vs)	
541 (w)	543 (w)	n.b.	δ(CF)
	2158 (w)		ν(C≡N)
	525 (w)		ν(Se-C(N))
411 (m)			ν(Se-Cl)

E.2. NMR-Spektren

E.2.1. ^{19}F-NMR-Spektren

Die ^{19}F-NMR-Spektroskopie ist in der Chemie der Fluorverbindungen ein wertvolles Hilfsmittel zur Ermittlung von Konstitutionen. Sie liefert schnell und bequem Aussagen über Verunreinigungen durch andere Fluor-haltige Substanzen und erlaubt es, auf Grund der großen Verschiebungen, auf Verbindungstypen schließen zu lassen, sofern Vergleichsmöglichkeiten vorliegen.

So ließ der negative ppm-Wert für F_2CSe bezogen auf CCl_3F bereits die Bildung dieser Substanz vermuten, als noch keine anderen Analysendaten vorlagen. Die Vermutung beruhte darauf, daß auch alle Fluoratome, die direkt an eine Thiocarbonylgruppe gebunden sind, ebenfalls eine große Verschiebung nach niedrigem Feld aufweisen[32)117)].

Die CF_3-Resonanz verschiebt sich allgemein nach höherem Feld, je stärker elektronegativ die Gruppe am CF_3Se-Rest ist. Die CF_3Se-substituierten Borverbindungen gliedern sich in die von Marsden[75)] angegebene Tabelle ein. Die Abnahme der ppm-Werte in der Reihe Br_2BSeCF_3, $BrB(SeCF_3)_2$, $B(SeCF_3)_3$ und $(CF_3Se)_3B{\cdot}N(CH_3)_3$ ist mit den entsprechenden Schwefelverbindungen vergleichbar[70)71)].

Werden die Fluoratome in der CF_3-Gruppe sukzessiv durch

Chloratome ersetzt, so erhält man in F_3CSX, F_2ClCSX und FCl_2CSX eine Niedrigfeldverschiebung[28]. Analoge Verhältnisse findet man bei den Selenderivaten. Diese absorbieren allgemein auch bei niedrigerem Feld als die Schwefelverbindungen.

Selen enthält 7,5% ^{77}Se in seinem natürlichen Vorkommen mit einem Spin von I=1/2. Eine Vielzahl der neu dargestellten Selenverbindungen weist eine Kopplung des $^{77}Selen$- mit dem $^{19}Fluor$-Kern auf. Dies zeigt sich im Auftreten kleiner ^{77}Se-Satelliten im ^{19}F-NMR-Spektrum. Die Selen-Fluor-Kopplungskonstanten werden in der folgenden Tabelle angegeben. Aus den Werten lassen sich keine klaren Trends ablesen[73].

E.2.2. ^{77}Se-Spektren

Die Elektronenwolke, die den Selen-Kern umgibt, ist über dreimal so groß wie bei einem Proton (Se:1,17Å;H:0,38Å). Dies macht den Selen-Kern äußerst empfindlich gegen geringe Veränderungen in seiner chemischen Umgebung. Der große Bereich der Werte, der für die chemische Verschiebung in ^{77}Se-NMR-Spektren gefunden wird, würde eine gute analytische Methode zur Charakterisierung von Selenverbindungen darstellen. Allerdings ist die Anzahl der bisher untersuchten Substanzen so gering, daß man noch keine eindeutigen Aussagen aus den Verschiebungen gewinnt.

In zwei Fällen sollte sich aber die Aufnahme eines ^{77}Se-NMR-Spektrums für die Strukturaufklärung als nützlich erweisen. Das Spektrum von $(F_2CSe)_2$ lieferte ein Quintett und ließ so auf einen planaren Vierring schließen. Für F_2CSe erhielt man das erwartete Triplett.

Die Verschiebungen bezogen auf $SeOCl_2$ [29] werden im experimentellen Teil bei der Behandlung der einzelnen Substanzen aufgeführt.

Tab.8. Fluor-chemische Verschiebungen der Perhalogenorgano-Selen-Verbindungen (ppm; innerer Standart: C_6F_6; Werte bezogen auf CCl_3F) und Kopplungskonstanten $J(^{77}Se-^{19}F)$ in (Hz)

	δ(CF) ppm	$J(^{77}Se-^{19}F)$ Hz	
$CF_3Se\ BBr_2$	31,4	21,5	
$(CF_3Se)_2BBr$	28,3	35	
$(CF_3Se)_3B$	26,4	24,5	
$(CF_3Se)_3B{\cdot}N(CH_3)_3$	25,9		
F_2CSe	-65	256,2	
$(F_2CSe)_2$	45,7	67,9	
$(F_2CSe)_n$	35,7		
$F_3\ CSeCl$	41,9	35	73)
$F_2Cl\ CSeCl$	31,5	11	
$F\ Cl_2CSeCl$	27,5	29	
$F_3\ CSeCN$	31,4	54	73)
$F_2Cl\ CSeCN$	18,6	14,6	
$F\ Cl_2CSeCN$	17,3	31,2	
$(F_3\ CSe)_2$	38,1	6,5	73)
$(F_2Cl\ CSe)_2$	25,1		
$(F\ Cl_2CSe)_2$	20,8		
$(F_3\ C)_2Se$	31,9	11,2	73)
$(F_2Cl\ C)_2Se$	21,2		
$F_2Br\ CSeBr$	35,1	37	

E.3. Massenspektren

Zur Bestätigung der Konstitution der neu dargestellten Verbindungen wurden auch Massenspektren herangezogen.

Sechs stabile natürliche Isotope des Selens machen die Spektren sehr reich an Peaks und verhindern teilweise eine vollständige Analyse. In den meisten Fällen zeigen sie jedoch charakteristische Bruchstücke. Der Molekülpeak tritt fast immer auf. Bei den Selenylhalogeniden bilden sich leicht durch Rekombinationsreaktionen die Diselane, die dann den entsprechenden Abbau aufweisen.

Das Massenspektrum wird im experimentellen Teil bei der Behandlung der einzelnen Substanzen angegeben. Es werden jedoch jeweils nur die Bruchstücke mit dem Selenisotop von M= 80 aufgeführt, da in allen Fällen die charakteristische Isotopenverteilung vorliegt.

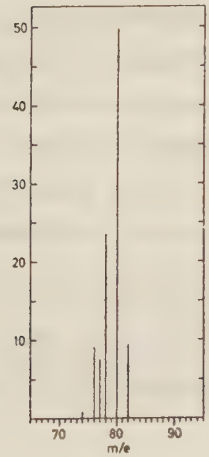


Abb.2 Natürliche Häufigkeit der stabilen Selenisotope (%) ^{74}Se 0,87; ^{76}Se 9,02; ^{77}Se 7,58; ^{78}Se 23,52; ^{80}Se 49,82; ^{82}Se 9,19

F. EXPERIMENTELLER TEIL

F.1. Ausgangsverbindungen

Bis(trifluormethylseleno)quecksilber(II)

a.) Silbertrifluoracetat

Reines Ag_2CO_3 wird hergestellt, indem man zu einer $AgNO_3$-Lösung die stöchiometrische Menge Na_2CO_3 zugibt.

Der mit Wasser nitratfrei gewaschene Niederschlag wird im Molverhältnis 1:1 mit Trifluoressigsäure zu $CF_3C(O)OAg$ umgesetzt. Bei einem einmolaren Ansatz löst man dabei die Trifluoressigsäure in 2 l Wasser und fügt portionsweise Ag_2CO_3 zu. Nach der vollständigen Zugabe entfernt man das Wasser an einem Rotationsverdampfer. Anschließend trocknet man im Vakuum über Phosphorpentoxid.

Ausbeute: nahezu quantitativ

b.) Bis(trifluormethyl)diselan

In einer typischen Reaktion werden 8 g Silbertrifluoracetat und 8 g Selen gut gemischt, in eine Glasbombe (200 ml) gefüllt und diese im Vakuum abgeschmolzen. Nun läßt man 8 Std. bei 250-270°C reagieren. Anschließend fraktioniert man die flüchtigen Bestandteile durch drei Fallen. Falle 1 und 2 wird auf -100°C, Falle 3 auf -196°C gekühlt. Man trennt so das entstandene Kohlendioxid und geringe Mengen Bis(trifluormethyl)selan von dem Mono- und Diselan ab.

c.) Der Inhalt von Falle 1 und 2 wird jetzt im Vakuum in

eine Teflonbombe destilliert, in der sich ca. 80 g Quecksilber befinden. Nach 24 Std. intensiven Schüttelns entfernt man die flüchtigen Substanzen (hauptsächlich CF_3SeCF_3) im Vakuum, dekantiert überschüssiges Quecksilber und nimmt den verbleibenden Feststoff in Äther auf. Das kolloidale Quecksilber wird durch Filtrieren abgetrennt. Der im Vakuum vom Äther befreite hellgelbe kristalline Feststoff ist reines Bis(trifluormethylseleno)quecksilber(II).
Ausbeute: 3,1 g (34%) bez. auf $CF_3C(O)OAg$
In den vielen durchgeführten Versuchen lag die Ausbeute allgemein zwischen 30-40%.
Smp. 51°C ^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ 17 ppm

Bis(trifluormethyl) diselan aus CSe_2 und AgF

Bei dem Versuch Trifluormethylseleno-Silber(I) analog dem Verfahren zur Darstellung von CF_3SAg aus CS_2 und AgF zu synthetisieren[118], bildete sich $(CF_3Se)_2$.

Man kondensiert in eine Teflonbombe auf 38,1 g (300 mmol) AgF 17 g (100 mmol) CSe_2, verschließt und läßt 24 Std. bei 70°C reagieren. Statt des Feststoffs CF_3SeAg gewinnt man nach der Destillation 10 g (67%) Bis(trifluormethyl)-diselan.
Sdp. 73°C ^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ 38,1 ppm

Trotz der guten Ausbeute wurde auf diese Art der Herstellung des Diselans verzichtet. Der Grund hierfür ist weniger die Schwierigkeit zur Gewinnung des Selenkohlenstoffs,

als der bei seiner Darstellung kaum zu vermeidende äußerst unangenehme Geruch.

Selenkohlenstoff[119)]

Man belädt nach Abbildung 3 einen trockenen N_2-Strom (100 ml/Min.) mit CH_2Cl_2-Dampf, der in (D) bei 150-200°C erzeugt wird. Dieses Gemisch leitet man in (1) über 520°C heißes Selen und läßt in (2) bei 565°C reagieren. Man beginnt bereits mit einer geringen Methylenchloridzufuhr, wenn (1) eine Temperatur von 475°C erreicht hat und steigert sie auf 3,2 ml flüssiges CH_2Cl_2/Min. bei der vorgeschriebenen Arbeitstemperatur. Optimale Bedingungen sind dann gegeben, wenn im Produktkolben (H) reine weiße Nebel zu erkennen sind. Eine rote Farbe zeigt eine zu starke Selenverdampfung an, eine grau-schwarze Farbe deutet auf eine Zersetzung von Selenkohlenstoff durch zu hohe Reaktionstemperaturen in (2) hin.

Das Rohprodukt wird durch Aluminiumoxid filtriert und anschließend unter Atmosphärendruck über eine 50 cm Füllkörperkolonne bis zu einer Siedetemperatur von 60°C destilliert. Der Rückstand wird bei 50 Torr fraktioniert. Bei 46°C erhält man fast reinen Selenkohlenstoff.

Bei einem Einsatz von 250 g (3,165 Mol) Selen wurden 229 g (85%) CSe_2 erhalten.

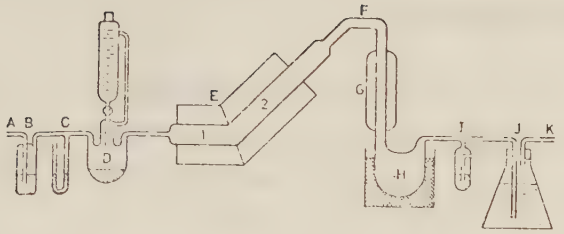


Abb.3

A. N_2-Einlaß

B. Blasenzähler

C. Druck-Kontrolle

D. Beheizter Kolben für die Verdampfung von Methylenchlorid

E. (1) Verdampfungsteil; (2) Reaktionsteil

F. Luftkühler

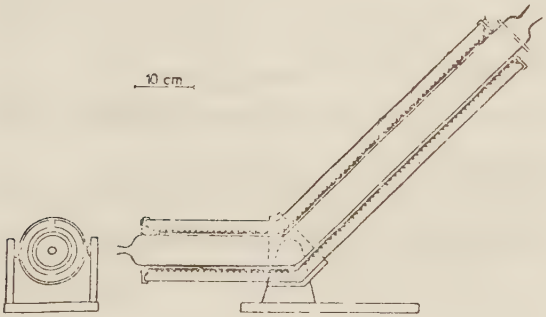
G. Wasserkühler

H. Produktkolben, (gekühlt mit Trockeneis)

I. Druckausgleich

J. Bad ($NaOH + H_2O_2$)

K. Abzug



Trichlormethylselenylchlorid[21)]

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und Einleitungsrohr, an das eine Teflonbombe mit 28,5 g (400 mmol) Chlor angeschlossen ist, werden 17 g (100 mmol) CSe_2 in 100 ml H_2CCl_2 gelöst. Bei der Zugabe von Chlor kühlt man den Dreihalskolben auf -78°C. Danach läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt noch 2 Std.. Nun filtriert man von dem entstandenen weißen Feststoff ab und entfernt unter Normaldruck das Dichlormethan durch Destillation. Die verbleibende Flüssigkeit wird schnell mit der gleichen Menge Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Man erhält so 9,7 g (42%) CCl_3SeCl als rote Flüssigkeit.

Sdp. 72°C/28 Torr

N,N-Dimethyltrichlormethylselenamid

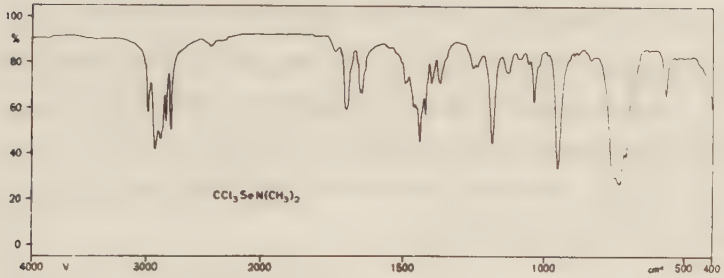
4,66 g (20 mmol) CCl_3SeCl und 1,8 g (40 mmol) $(CH_3)_2NH$ werden im Vakuum in eine Teflonbombe destilliert. Man läßt das Gemisch von -80°C in einem Bad auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem weißen Feststoff (Dimethylaminhydrochlorid) abdestilliert. Es entstehen 4,83 g

(quantitativ) $CCl_3SeN(CH_3)_2$.

$C_3H_6Cl_3NSe$ (241,43)

Ber: C 14,93 H 2,51

Gef: C 15,57 H 2,75



IR-Spektrum:

2980 (m), 2920 (m), 2870 (m), 2814 (m), 2782 (m), 1740 (w), 1698 (m), 1650 (m), 1644 (m), 1493 (m), 1462 (m), 1441 (m), 1421 (m), 1400 (m), 1370 (m), 1252 (w), 1238 (w), 1185 (m), 1130 (w), 1088 (w), 1055 (w), 1038 (m), 953 (s), 835 (w), 756 (s), 735 (s), 710 (s), 566 (m) / cm

Chlormonofluorid[120)]

ClF_3 und Cl_2 setzen sich nach einem von Schmitz und Schumacher angegebenem Verfahren im Molverhältnis 1:1 quantitativ zu 3 Mol Chlormonofluorid um. Nach dieser

Methode wurde ClF für die Herstellung von FCl_2CSeCl synthetisiert. Man stellte Chlormonofluorid immer nur in den Mengen her, wie es auch benötigt wurde.

In einer typischen Reaktion werden 5,65 g (61,1 mmol) ClF_3 und 4,34 g (61,1 mmol) Cl_2 in einen dickwandigen 50 ml Autoklaven (Belastbarkeit: 300 at bei 350°C) destilliert. Der gut verschlossene Autoklav wird dann über Nacht bei einer Temperatur von ca. 325°C gehalten. Am nächsten Tag läßt man langsam auf Raumtemperatur abkühlen und friert dann den Autoklaven mit flüssigem Stickstoff auf -196°C herunter. Das so erhaltene Chlormonofluorid wird jetzt zur Weiterreaktion eingesetzt.

Silber(I)fluorid, AgF

Silbercarbonat wird in einer Pt-Schale in überschüssiger 40%iger Flußsäure gelöst. Man filtriert das entstehende Ag_2O ab und dampft die klare Lösung über offener Flamme bis zur Trockne ein, wobei mit einem Pt-Spatel ständig umgerührt wird.

Silbercyanid

AgCN wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Silbernitrat und Kaliumcyanid in wäßriger Lösung erhalten. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Aceton Äther gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet.

F.2. Analysenmethoden

Zur Identifizierung der dargestellten Verbindungen dienten die Elementaranalyse, ^{19}F-NMR-, ^{77}Se-NMR-, IR- und Massenspektroskopie.

Quantitative Analysen

Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen sind im "Mikroanalytischen Labor" des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.

^{19}F- und ^{77}Se-NMR-Spektren

werden mit einem Bruker HX-60/5 Spektrometer angefertigt[+]. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgen die Messungen an den reinen Substanzen mit 10% C_6F_6 als innerem Standard. Die Werte der chemischen Verschiebungen werden in ppm, umgerechnet auf CCl_3F bzw. $SeOCl_2$ als Bezugssubstanz, angegeben.

IR-Spektren

fester Substanzen werden als KBr-Preßling, die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht (sehr intensive Banden, hauptsächlich im C-F-Bereich werden zur besseren Auflö-

sung als Nujol-Verreibung nachgefahren) und die gasförmigen Verbindungen in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr- teilweise auch CsJ-Fenstern mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 aufgenommen.

Massenspektren

werden teils mit einem Varian-Mat-CH7-Massenspektrometer gefahren. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 72 eV und einer Emission von 100 A. Weitere massenspektroskopische Untersuchungen[++)] werden an einem Varian-Mat-CH5 ausgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 A.

[+)] Herrn Prof. Dr. H. Marsmann vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

[++)] Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. H. Willner danke ich für die IR- und Raman-Untersuchungen am Selenocarbonyldifluorid.

F.3. Beschreibung der Versuche

Darstellung von Tris(trifluormethylseleno)boran

3 g (12 mmol) BBr_3 werden im Vakuum auf 10 g (20 mmol) gepulvertes $Hg(SeCF_3)_2$, das in einer Falle vorgelegt wird, kondensiert. Man läßt nun im Dunkeln 2-3 Std. in einem Eisbad reagieren, schüttelt aber zwischenzeitlich das Gemisch einige Male auf.

Danach destilliert man die flüchtigen Produkte aus dem Eisbad in eine zweite Falle, in der sich weitere 5 g $Hg(SeCF_3)_2$ befinden. Der Destillationsvorgang nimmt zur völligen Gewinnung der Borprodukte ca. 2 Std. in Anspruch. Gegen Ende klopft man mit einem Holzstab gegen die Glaswandungen der Falle, um den geklumpten Feststoff aufzulockern.

Zur Weiterreaktion hält man nun die Produktfalle 1-2 Std. wieder im Eisbad. Kurzes Aufschütteln wird empfohlen. Anschließend werden die Bor-Produkte erneut auf 5 g $Hg(SeCF_3)_2$ kondensiert. Nach 1-2 stündiger Reaktion im Eisbad wird schließlich $B(SeCF_3)_3$ abdestilliert. Die gelb bis grün anfallende Flüssigkeit wird zur Reinigung aus einem Bad von -23°C (f./fl. CCl_4) in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überkondensiert. Als geringe Verunreinigungen verbleiben noch BF_3 und $(CF_3Se)_2$, die aus einem Bad von -40°C abdestilliert werden können.

Während aller Reaktionsschritte soll die Temperatur möglichst 0°C nicht überschreiten. Ebenfalls wird geraten starke Lichteinwirkung zu vermeiden. Ferner erweist es sich als günstig, Fallen mit NS 29iger Schliffen zu verwenden.

Anhand der Gewichtsabnahme des jeweils verbleibenden Feststoffs kann man den durchschnittlichen Grad der Substitution am BBr_3 gut verfolgen. Daß letztlich $Hg(SeCF_3)_2$ vollständig verbraucht wird, führt zu dem Schluß, daß sich das Quecksilbersalz nur zum $Hg(SeCF_3)Br$ umsetzt. Daraus läßt sich $(CF_3Se)_2$ in einer evakuierten Falle quantitativ durch Reaktion mit der äquimolaren Menge Jod gewinnen:

$$2\ Hg(SeCF_3)Br + J_2 \longrightarrow 2\ HgJBr + (CF_3Se)_2$$

Da das Diselan mit Quecksilber wieder vollständig zu $Hg(SeCF_3)_2$ reagiert, ist im Endeffekt der Gesamtumsatz von BBr_3 mit $Hg(SeCF_3)_2$ wie 2:3.

Auswaage an $B(SeCF_3)_3$: 4,4 g (82%)

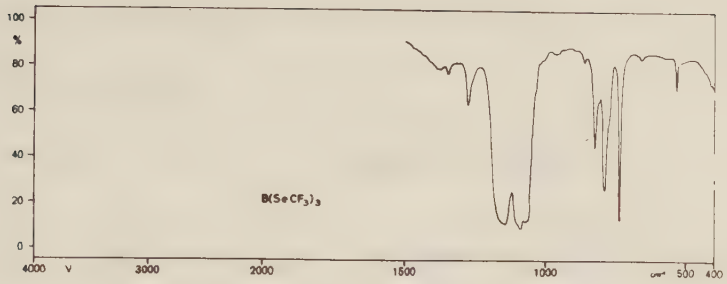
Smp. -51 bis -49°C

$C_3F_9Se_3B$ (454,71)

Ber: C 7,92

Gef: C 8,16

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ 26,4 ppm $J_{(^{77}Se-^{19}F)}$ 24,5 Hz



IR-Spektrum:

1277 (m), 1160 (vs,sh), 1142 (vs), 1090 (vs), 1070 (vs), 863 (w), 826 (s), 790 (s), 739 (s), 533 (m)

Darstellung des Tris(trifluormethylseleno)boran-Trimethylamin-Adduktes

In einem 50 ml-Kolben, der über eine Falle mit der Vakuumapparatur verbunden ist, werden 2 g (4,4 mmol) $B(SeCF_3)_3$ in 20 ml Pentan gelöst. Hierzu fügt man im Vakuum, während der Kolben in flüssigem Stickstoff gehalten wird, 0,26 g (4,4 mmol) Trimethylamin. In einem Kältebad von -70°C werden die beiden Komponenten unter Rühren zur Reaktion gebracht. Sofort fällt ein weißer Feststoff aus. Man rührt noch weitere 10 Min. und entfernt dann das Lösungsmittel.

Die Nachwaage ergibt 2,25 g (quantitativ) $B(SeCF_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$.

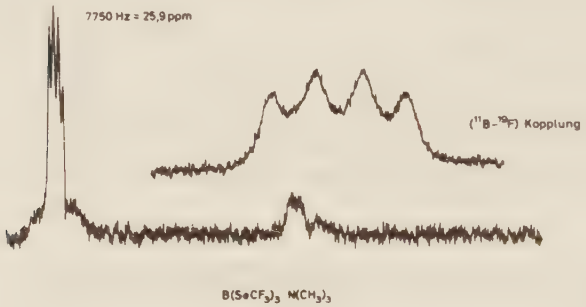
Smp. 78-80°C

$C_6H_9F_9BNSe_3$ (513,846)

Ber: C 14,02 H 1,78 N 2,73

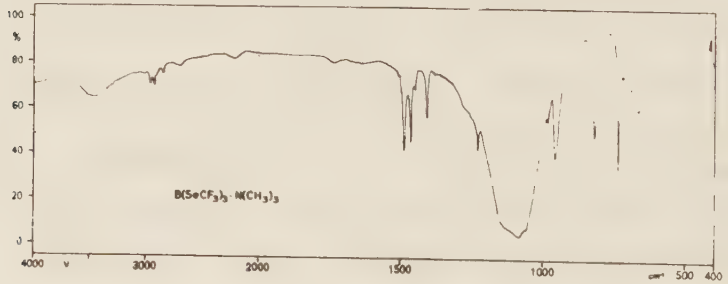
Gef: C 14,21 H 1,96 N 2,82

^{19}F-NMR: δ (CF_3) 25,9 ppm (qu) $J(^{11}B-^{19}F)$ 2 Hz



Das Protonenspektrum zeigte die gleiche Aufspaltung.

H-NMR: (TMS) $\delta(CH_3)$ 3,14 ppm (qu) $J(^{11}B-H)$ 3 Hz



IR-Spektrum:

2960 (w), 2920 (w), 2850 (w), 2489 (m), 2467 (m), 2450 (w),

2409 (m), 1230 (m), 1130 (vs,sh), 1085 (vs), 1055 (vs,sh), 985 (m), 959 (m), 821 (m), 737 (m), 702 (m), 668 (m), 530 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

517, M^+ (0,5); 458, $B(SeCF_3)_3^+$ (1); 368, $B(SeCF_3)_2 \cdot N(CH_3)_3^+$ (6); 298, $(CF_3Se)_2^+$ (6); 230, $Se_2B \cdot N(CH_3)_3^+$ (4); 150, $SeB \cdot N(CH_3)_3^+$ (4); 130, F_2CSe^+ (100); 111, $FCSe^+$ (8); 108, $F_2B \cdot N(CH_3)_3^+$ (10); 80, Se^+ (24); 69, CF_3^+ (7); 59, $N(CH_3)_3^+$ (40); 58, $(N(CH_3)_3-H)^+$ (80); 50, CF_2^+ (7); 49, BF_2^+ (6);

Gewinnung von Selenocarbonyldifluorid

10 g (22 mmol) $B(SeCF_3)_3$ werden im guten Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) durch ein U-Rohr (Gesamtlänge 20 cm; Querschnitt 1,5 cm), das mit Kaliumfluorid auf Glaswolle gepackt ist, destilliert. Das U-Rohr wird mittels eines Ölbades auf 110°C beheizt. Die Produkte werden in zwei angeschlossenen Fallen vorfraktioniert. Die erste Falle, in der sich unzersetztes Ausgangsmaterial und Nebenprodukte sammeln, wird auf -100°C, die zweite Falle, in der ausschließlich F_2CSe und BF_3 aufgefangen werden, wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man wiederholt den Zersetzungsvorgang etwa drei- bis viermal, indem man die Falle, die vorher das $B(SeCF_3)_3$ enthielt gegen die Falle die auf -100°C gekühlt wird, austauscht. Danach entsteht kein F_2CSe mehr.

Als Nebenprodukt bildet sich hauptsächlich $(CF_3Se)_2$ und eine rot-violette im Vakuum nicht flüchtige Substanz.

In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle erhält man 6,9 g eines BF_3/F_2CSe-Gemisches, neben Spuren von $(F_2CSe)_n$. Aus diesem Gemisch wird etwa die Hälfte des zu erwartenden Bortrifluorids (0,7 g) abdestilliert, indem man die Produktfalle kurzzeitig auftaut und das BF_3 zur Nachwaage in einer nachgeschalteten Falle auffängt. Die Falle mit F_2CSe bewahrt man nun zwecks Polymerisation für 36 Std. in einer Tiefkühltruhe bei -80°C auf. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wobei sie gleichzeitig durch Bäder von -78°C und -196°C fraktioniert werden. Der verbleibende Feststoff wird noch für einen Augenblick bis knapp oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt, um ihn von restlichem Bortrifluorid und dem bei der Polymerisation, von Versuch zu Versuch in unterschiedlichen Mengen mitentstandenem cyclischen Dimeren des F_2CSe 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan zu befreien.

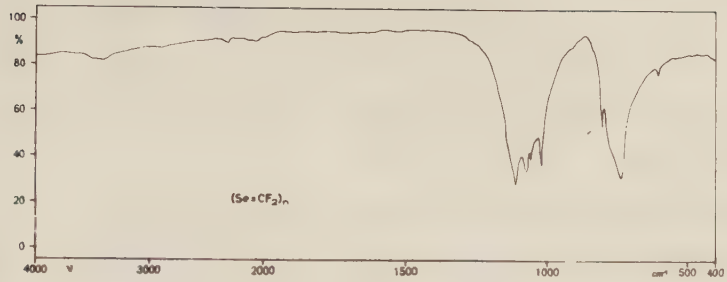
Die Gesamtausbeute an F_2CSe-Einheiten enthaltenden Verbindungen $(F_2CSe)_n$ und $(F_2CSe)_2$ beträgt 5,4 g (63,5%).

$(CF_2Se)_n$ (128,968) x n

Ber: C 9,31

Gef: C 9,56

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 35,7 ppm



IR-Spektrum:

1110 (vs), 1071 (vs), 1057 (vs), 1020 (vs), 800 (s), 738 (vs), 600 (w), 415 (vw)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

390, $(F_2CSe)_3^+$ (0,2); 340, $((F_2CSe)_3\text{-}CF_2)^+$ (0,5); 260, $(F_2CSe)_2^+$ (41); 241, $((F_2CSe)_2\text{-}F)^+$ (2); 210, $Se_2CF_2^+$ (2,5); 191, Se_2CF^+ (2,5); 172, Se_2C^+ (3); 160, Se_2^+ (12); 130, F_2CSe^+ (100); 111, $FCSe^+$ (40); 92, SeC^+ (5); 80, Se^+ (45); 50, CF_2^+ (10);

Darstellung von Selenocarbonyldifluorid und 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan

5 g $(F_2CSe)_n$ zersetzen sich beim schnellen Erhitzen auf 200-300°C (mittels eines Heizgebläses) im Vakuum innerhalb von 10-15 Min. nahezu quantitativ zu F_2CSe und $(F_2CSe)_2$.

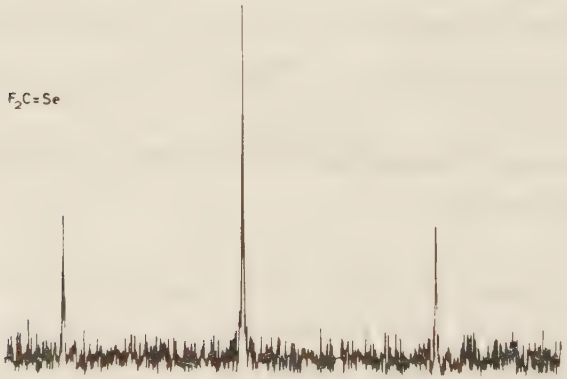
Die beiden Produkte werden bereits während der Zersetzung fraktioniert, indem man zwei gut ausgeheizte Fallen zwischen die Vakuumapparatur und der Falle, in der sich das Polymere befindet, schaltet. Man verwendet zur Trennung Kühlbäder von -78°C und -196°C.

Der Gesamtumsatz beträgt 4,8 g (96%). Davon entfallen 1,7 g (35,5%) auf das monomere F_2CSe und der Rest auf das 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diseletan, das noch zu etwa 5-10% an $(CF_3Se)_2$ verunreinigt ist. Die Reinigung erfolgt durch Falle-zu-Falle-Fraktionierung bei Badtemperaturen von 0°C, -23°C und -196°C.

Spektroskopische Untersuchungen an F_2CSe:

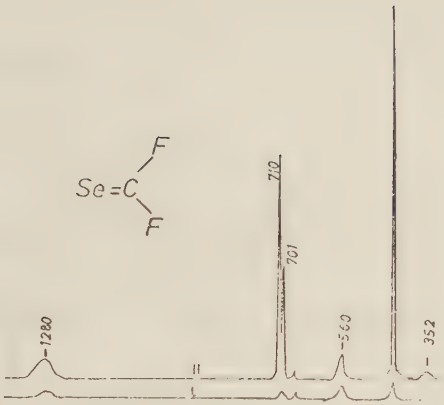
^{19}F-NMR: δ (CF_2) -65 ppm

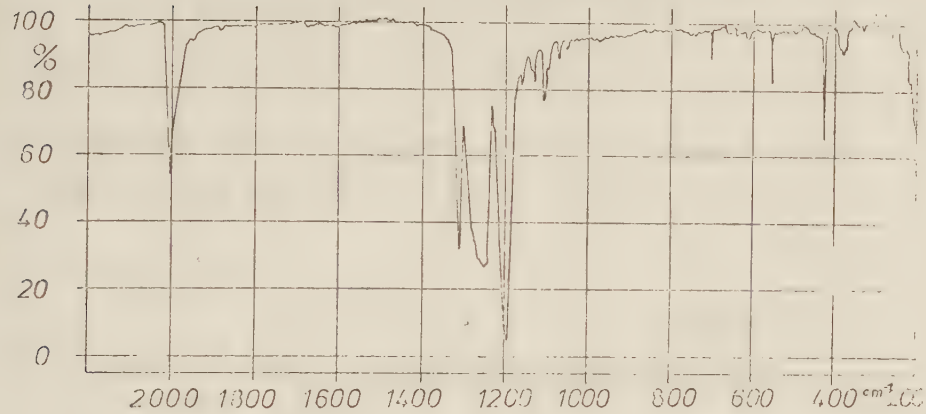
^{77}Se-NMR: δ (^{77}Se) 810,6 ppm $J_{(^{77}Se-^{19}F)}$ 256,2±0,6 Hz



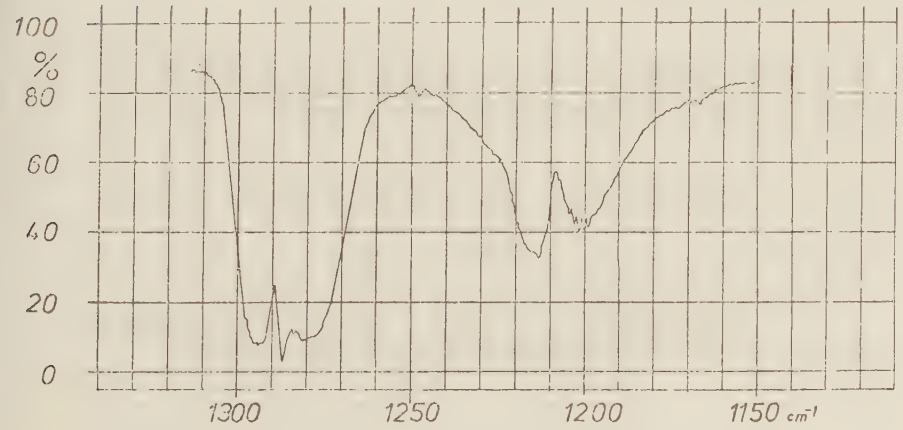
Schwingungsspektren: siehe schwingungsspektroskopischer Teil

Ramanspektrum von $SeCF_2$
bei $t = -50^{\circ}C$
Erregerlicht: 647,1 nm

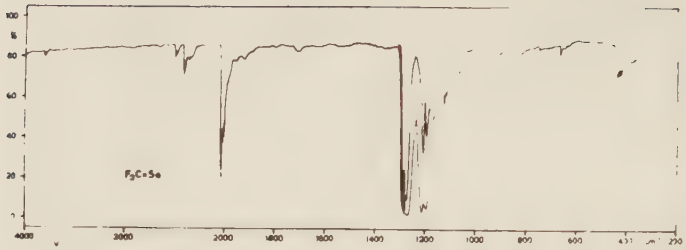




IR-Filmspektrum von $SeCF_2$ $T = 77K$



IR-Gasspektrum von $SeCF_2$ 2 Torr (10 cm Küvette)



Vollständiges IR-Gasspektrum:

2490 (w), 2479 (w), 2410 (w), 2400 (w), 2358 (w), 2343 (w), 2030 (s), 2005 (s), 1286 (vs), 1214 (vs), 1200 (vs), 1125 (m), 1118 (m), 1068 (w), 666 (w), 430 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

130, F_2CSe^+ (100); 111, $FCSe^+$ (11,2); 92, SeC^+ (1,6); 80, Se^+ (27,8); 50, CF_2^+ (7,9); 31, CF^+ (19,9);

Die Dampfdruckkurve wurde für den Bereich von -104°C bis -76°C mit einem Membranmanometer aufgenommen:

t (°C)	-104	-101	-97	-95	-86	-76
p (Torr)	5,5	8,3	9,4	12	31	49

Die gemessenen Werte ergeben eine extrapolierte Siede-

temperatur unter Normaldruck von t_S = -28°C.

In der Gleichung $\lg p = -\frac{Q}{4{,}754 \cdot T} + B$ errechnet man für die Verdampfungswärme Q = -5260 cal/Mol. Daraus bestimmt man die Trouton-Konstante zu Q/T_S = 21,47 cal/Grad Mol.

Untersuchungen an $(F_2CSe)_2$: Smp. 38°C

$C_2F_4Se_2$ (257,936)

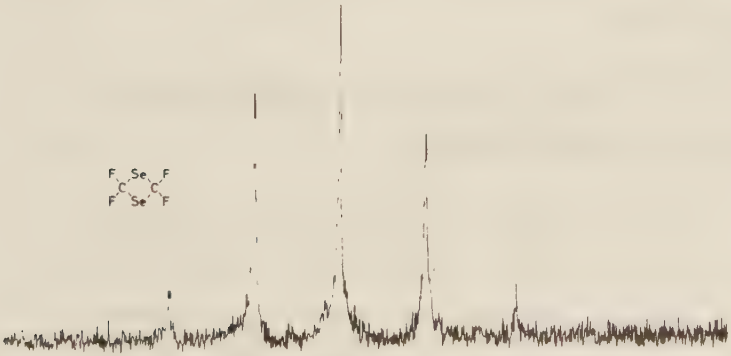
Ber: C 9,31

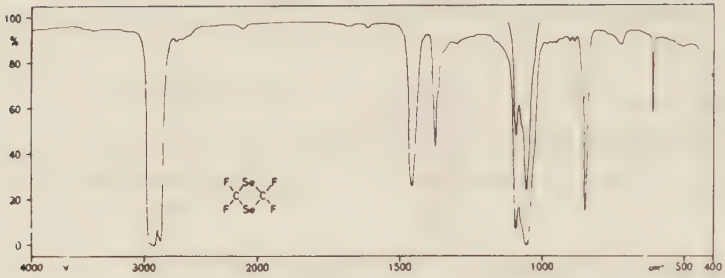
Gef: C 9,44

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 45,7 ppm

^{77}Se-NMR: δ (^{77}Se) 329,7 ppm (Quintett)

$J(^{77}Se-^{19}F)$ 67,9 ± 0,6 Hz





IR-Spektrum (in Nujol):

1092 (vs), 1070 (vs,sh), 1057 (vs), 850 (s), 735 (w), 720 (w), 612 (m)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

260, $(F_2CSe)_2^+$ (21,1); 210, $Se_2CF_2^+$ (0,9); 191, Se_2CF^+ (0,9); 172, Se_2C^+ (1,5); 160, Se_2^+ (4,9); 130, F_2CSe^+ (100); 111, $FCSe^+$ (20,4); 92, SeC^+ (1,6); 80, Se^+ (20,7); 50, CF_2^+ (4,3);

Darstellung von Difluorchlormethylselenylchlorid und Bis(difluorchlormethyl)selan

2,58 g (20 mmol) F_2CSe und 1,42 g (20 mmol) Chlor werden in eine Falle kondensiert. Anschließend läßt man in einem Bad langsam von -115°C bis -60°C auftauen. Es entsteht eine rote Flüssigkeit und in geringen Mengen ein gelblicher Feststoff. Die Produkte werden nun sofort gas-

chromatographisch aufgetrennt.

Die Trennung erfolgt an einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen F21 (Trägermaterial: C-22-Firebrick (20%); Trägergas: Helium (100 ml/Min.); Stationäre Phase: Silicongummi DC 550; Temperatur: 90°C)

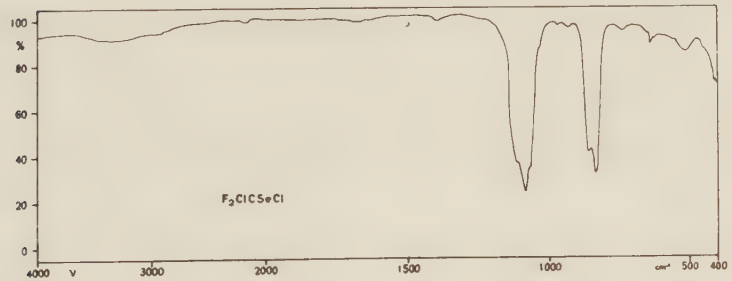
Gesamtausbeute : 2,68 g (67%)

Ausbeute an $F_2ClCSeCl$: 1,88 g (70%)

Ausbeute an $(F_2ClC)_2Se$: 0,8 g (30%)

Untersuchungen an $F_2ClCSeCl$: Sdp. 28°C/50 Torr

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 31,5 ppm



IR-Spektrum:

1118 (vs,sh), 1087 (vs), 1070 (vs,sh), 862 (vs), 836 (vs), 640 (w), 624 (w), 515 (w), 413 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

330, $(F_2ClCSe)_2^+$ (20); 295, $((F_2ClCSe)_2-Cl)^+$ (14); 245, $F_2ClCSe_2^+$ (7); 226, $FClCSe_2^+$ (1,5); 210, $F_2CSe_2^+$ (4); 165, F_2ClCSe^+ (14); 160, Se_2^+ (19); 130, F_2CSe^+ (100); 111, $FCSe^+$ (17); 85, F_2ClC^+ (50); 80, Se^+ (24);

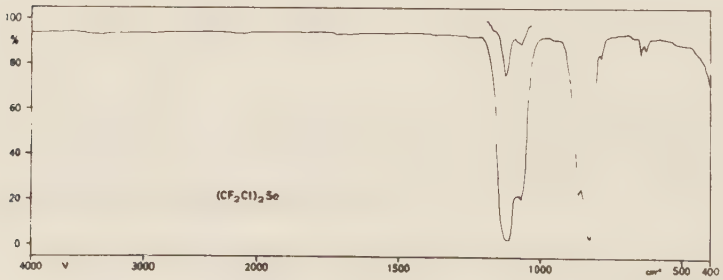
Untersuchungen an $(F_2ClC)_2Se$: Sdp. 77-78°C

$C_2F_4Cl_2Se$ (249,88)

Ber: C 9,61

Gef: C 9,80

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 21,2 ppm



IR-Spektrum:

1123 (vs), 1082 (s), 1068 (s), 867 (s), 826 (vs), 783 (w), 643 (w), 626 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

250, M^+ (7,8); 215, $(M-Cl)^+$ (5); 165, F_2ClCSe^+ (2); 146, $FClCSe^+$ (1,4); 130, F_2CSe^+ (9,6); 111, $FCSe^+$ (4,3); 85, F_2ClC^+ (100); 80, Se^+ (4,9); 50, CF_2^+ (3,6);

Darstellung von Difluorchlormethylselenocyanat

1 g (5 mmol) $F_2ClCSeCl$ wird auf 4 g (15 mmol) AgCN kondensiert. Man läßt langsam von -78°C auf Raumtemperatur auftauen. Das rote Gemisch entfärbt sich vollständig. Nun wird das farblose $F_2ClCSeCN$ im Vakuum abdestilliert.

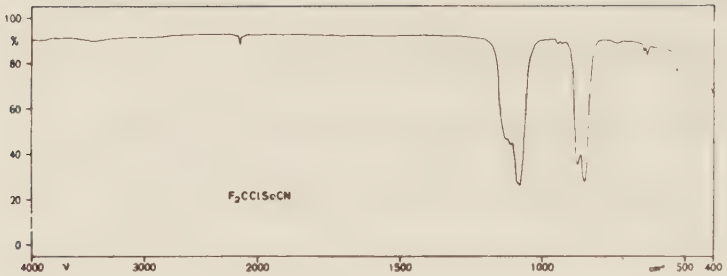
Ausbeute: 0,95 g (quantitativ)

Sdp. 112°C

C_2F_2ClNSe (190,44)

Ber: C 12,61 N 7,35
Gef: C 12,79 N 7,29

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 18,6 $J_{(^{77}Se-^{19}F)}$ 14,6 Hz



IR-Spektrum:

2160 (w), 1130 (s,sh), 1115 (s), 1080 (vs), 877 (vs), 852 (vs), 640 (w), 630 (w), 528 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

330, $(F_2ClCSe)_2^+$ (1,8); 295, $((F_2ClCSe)_2\text{-}Cl)^+$ (1,2); 245, $F_2ClCSe_2^+$ (0,8); 191, M^+ (10,6); 156, $(M\text{-}Cl)^+$ (44,2); 130, F_2CSe^+ (6,6); 111, $FCSe^+$ (5,1); 106, $SeCN^+$ (19,4); 85, F_2ClC^+ (100); 80, Se^+ (14); 50, CF_2^+ (7,1);

Darstellung von Bis(difluorchlormethyl)diselan

Auf 3,63 g $(F_2CSe)_n$, das in einer Teflonbombe vorgelegt wird, destilliert man im Vakuum 2 g (28,17 mmol) Chlor. Nun läßt man das Gemisch in einem Bad von -70°C langsam auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend entfernt man

im Vakuum, wobei die Teflonbombe in einem Bad von -78°C gehalten wird, geringe Mengen (etwa 0,3 g) eines farblosen Gases, das als Difluordichlormethan identifiziert wird. Das verbleibende Flüssigkeits-Feststoff-Gemisch wird nun sofort gaschromatographisch aufgetrennt. (Trägergas, Trägermaterial, Stationäre Phase; s.o.)

Es werden 3,6 g (63,9%) der drei folgenden Substanzen gewonnen:

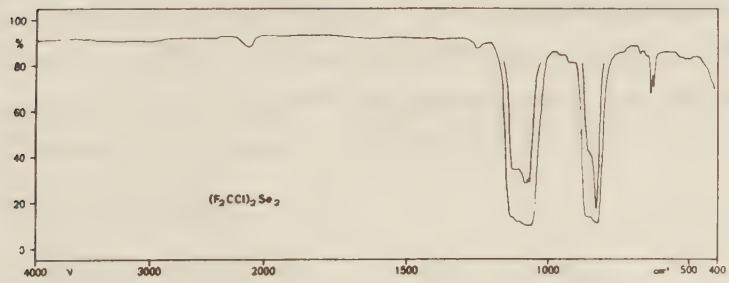
$F_2ClCSeCl$	0,36 g	(10 %)	
$(F_2ClC)_2Se$	0,89 g	(24,7%)	
$(F_2ClCSe)_2$	2,35 g	(65,3%)	Sdp. 68°C/44 Torr

$C_2F_4Cl_2Se_2$ (328,84)

Ber: C 7,31

Gef: C 7,90

^{19}F-NMR: δ (CF_2) 25,1 ppm



IR-Spektrum:

2120 (w), 1255 (w), 1130 (vs), 1115 (vs), 1082 (vs),

1068 (vs), 865 (s), 853 (s), 833 (vs), 637 (w), 627 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

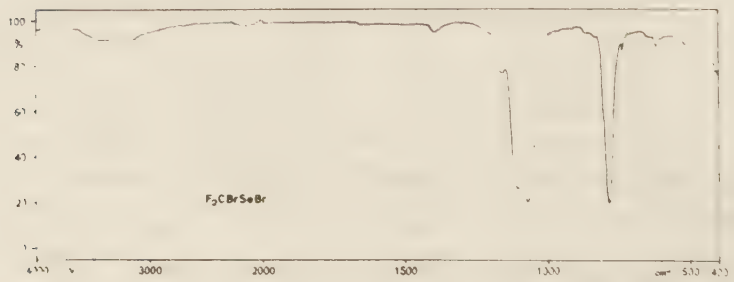
330, M^+ (10,4); 295, $(M-Cl)^+$ (7,4); 245, $F_2ClCSe_2^+$ (4,6);
210, $F_2CSe_2^+$ (2,9); 165, F_2ClCSe^+ (8,5); 160, Se_2^+ (8,8);
130, F_2CSe^+ (5); 111, $FCSe^+$ (2,8); 85, F_2ClC^+ (100);
80, Se^+ (5,7); 50, CF_2^+ (2,9);

Darstellung von Difluorbrommethylselenylbromid

1,3 g (10 mmol) F_2CSe und 1,6 g (10 mmol) Brom werden im Vakuum in eine Falle kondensiert. Die Falle wird in einem Bad von -100°C gehalten. Beim Auftauen reagieren die beiden Komponenten zu einer rot-violetten Flüssigkeit, die einer Vakuumdestillation unterworfen wird.

Ausbeute: 2,38 g (82%) $F_2BrCSeBr$ Sdp. 88°C/4 Torr

^{19}F-NMR: $\delta(CF_2)$ 35,1 ppm $J(^{77}Se-^{19}F)$ 37 Hz



IR-Spektrum:

1160 (w), 1105 (vs), 1070 (vs), 783 (vs), 748 (w), 620 (w),

Im Massenspektrum von $F_2BrCSeBr$ lassen sich mit Sicherheit nur die Bruchstücke von $F_2{}^{79}BrC$, $F_2C^{80}Se$ und $F_2{}^{81}BrC$, die auch als die stärksten Peaks auftreten, zuordnen.

Darstellung von 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-diseletan

2,58 g (10 mmol) $(F_2CSe)_2$ und 10 g Bortrichlorid werden im Vakuum in eine 100 ml Teflonbombe destilliert. Anschließend stellt man die Bombe in ein Eisbad und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Danach wird noch 10 Min. in einem Wasserbad auf 30-40°C erwärmt. Nun werden die flüchtigen Substanzen an der Vakuumapparatur abdestilliert. Um restliches Bortrichlorid zu entfernen heizt man den entstandenen Feststoff noch kurzzeitig auf 90°C auf.

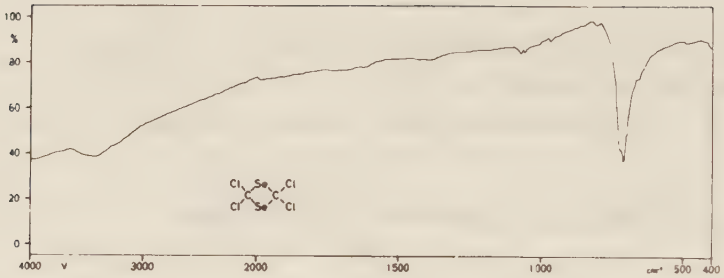
Die Nachwaage der Teflonbombe ergibt, daß 3,1 g (96%) $(Cl_2CSe)_2$ entstanden sind. Das noch pulverförmige Produkt wird aus wenig Chloroform umkristallisiert. Dabei erhält man gelb-grüne Kristalle. Der Geruch der Substanz ist identisch mit dimerem Thiophosgen.

Smp. 154-156°C

$C_2Cl_4Se_2$ (323,75)

Ber: C 7,42

Gef: C 7,51



IR-Spektrum:

725 (s), 711 (s), 700 (s,sh), 655 (m)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%)):

324, M^+ (10,7); 289, $(M-Cl)^+$ (9,2); 209, $Cl_2CSeCCl^+$ (2,6);
172, Se_2C^+ (6,9); 162, Cl_2CSe^+ (93,3); 127, $ClCSe^+$ (100);
92, SeC^+ (10,3); 82, CCl_2^+ (9,1); 80, Se^+ (13,2);
47, CCl^+ (21,1);

Darstellung von 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-diseletan

1,29 g (5 mmol) $(F_2CSe)_2$ und 10 g BBr_3 werden wie bei der Darstellung von $(Cl_2CSe)_2$ zur Reaktion gebracht.

Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile, heizt man das zunächst rote Produkt im Vakuum langsam auf 110°C auf. Dabei destilliert restliches BBr_3 ab und es tritt eine Farbänderung nach hellgelb ein.

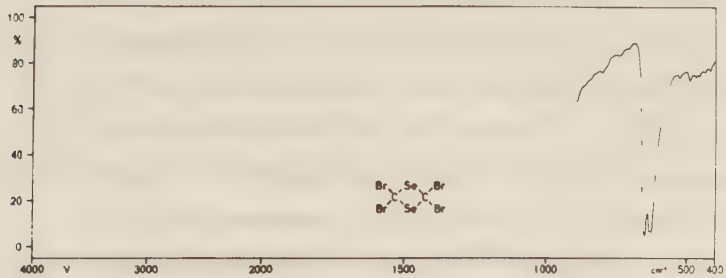
Die Nachwaage ergibt, daß 2,5 g (quantitativ) $(Br_2CSe)_2$ entstanden sind. Ein kleiner Teil wird für Untersuchungen aus siedendem Benzol umkristallisiert.

Da sich die Substanz schon ohne zu schmelzen ab 140°C zu CSe_2 und CBr_4 zersetzt , konnte kein Schmelzpunkt bestimmt werden.

$C_2Br_4Se_2$ (501,58)

Ber: C 4,79

Gef: C 4,68



IR-Spektrum:

650 (vs), 630 (vs)

Massenspektrum:

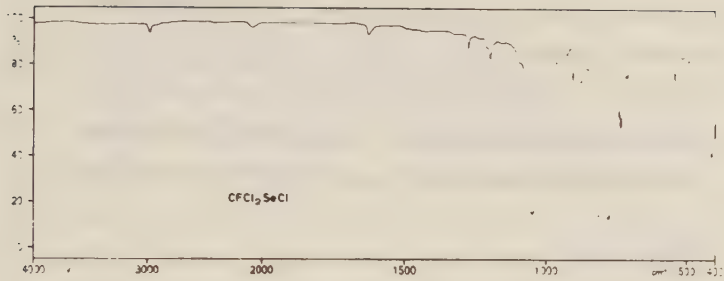
m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%)); (Isotop ^{81}Br)

252, Br_2CSe^+ (50); 173, $BrCSe^+$ (100); 172, Se_2C^+ (75);
92, SeC^+ (24); 81, Br^+ (30); 80, Se^+ (47);

Darstellung von Fluordichlormethylselenylchlorid

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und einem Einleitungsrohr, das bis zur tiefsten Stelle des Kolbens reicht, werden 31,16 g (183,3 mmol) CSe_2 in 200 ml CCl_3F gelöst. Der Kolben wird in einem Bad von -50°C gehalten. Nun läßt man 9,9 g (183,3 mmol) Chlormonofluorid sehr langsam und unter gutem Rühren in die Lösung einströmen. Nach der Zugabe von ClF werden 39,04 g (549,9 mmol) Chlor in den Reaktionskolben destilliert. Anschließend rührt man weiter, bis das Kältebad eine Temperatur von -20°C erreicht hat. Danach entfernt man das Bad und taut auf Raumtemperatur auf. Der entstandene Feststoff wird unter Stickstoff abfiltriert und mit CCl_3F nachgewaschen. Danach wird das Lösungsmittel bei ganz schwachem Vakuum destillativ entfernt. Die verbleibende rote Flüssigkeit wird nun bei vermindertem Druck fraktioniert. Bei 51°C/38 Torr gewinnt man 3,5 g (8,82%) FCl_2CSeCl.

^{19}F-NMR: δ (CF) 27,5 ppm $J_{(^{77}Se-^{19}F)}$ 29 Hz



IR-Spektrum:

2980 (w), 2085 (w), 1625 (w), 1276 (w), 1199 (w), 1050 (vs), 965 (w), 927 (w), 905 (w), 879 (w), 815 (vs), 779 (vs), 737 (m), 712 (w), 645 (w), 541 (w), 491 (w), 411 (m)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

362, $(FCl_2CSe)_2^+$ (10); 327, $((FCl_2CSe)_2-Cl)^+$ (5); 261, $FCl_2CSe_2^+$ (2); 226, $FClCSe_2^+$ (2); 181, FCl_2CSe^+ (18); 160, Se_2^+ (8); 146, $FClCSe^+$ (50); 111, $FCSe^+$ (33); 101, FCl_2C^+ (90); 82, CCl_2^+ (10); 80, Se^+ (12);

Darstellung von Fluordichlormethylselenocyanat

1 g (4,619 mmol) FCl_2CSeCl wird langsam auf 2 g gepulvertes Silbercyanid getropft, das in einem 5 ml Kölbchen vorgelegt wird. Anschließend verbindet man den Kolben

über eine Falle mit der Vakuumapparatur, friert ihn auf -196°C herunter, evakuiert und schließt zur Falle hin ab. Nun läßt man unter Schütteln noch 15 Min. weiterreagieren, um dann die flüchtigen Substanzen in der Falle zu sammeln. Nach der Destillation erhält man 0,81 g (84,7%) FCl_2CSeCN.

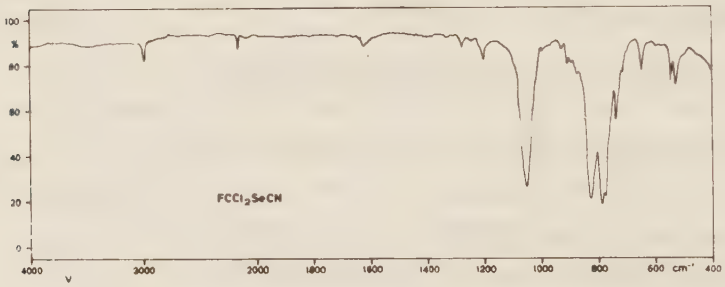
Sdp. 55°C/28 Torr

C_2FCl_2NSe (206,904)

Ber: C 11,61 N 6,77

Gef: C 11,73 N 6,69

^{19}F-NMR: δ (CF) 17,3 ppm $J_{(^{77}Se-^{19}F)}$ 31,2 Hz



IR-Spektrum:

2981 (w), 2159 (w), 1275 (w), 1200 (w), 1053 (vs), 928 (w), 907 (w), 875 (w), 828 (vs), 787 (vs), 775 (vs), 736 (m), 712 (w), 645 (w), 542 (w), 525 (w)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

362, $(FCl_2CSe)_2^+$ (12); 327, $((FCl_2CSe)_2-Cl)^+$ (5); 261, $FCl_2CSe_2^+$ (2,5); 226, $FClCSe_2^+$ (2); 207, M^+ (15); 181, FCl_2CSe^+ (13); 172, $FClCSeCN^+$ (83); 160, Se_2^+ (14); 146, $FClCSe^+$ (27); 127, $ClCSe^+$ (26); 111, $FCSe^+$ (50); 106, $SeCN^+$ (28); 101, FCl_2C^+ (100); 92, CSe^+ (18); 80, Se^+ (42);

Darstellung von Bis(fluordichlormethyl)diselan

Zu 1,5 g (6,928 mmol) FCl_2CSeCl gibt man 3 g Zinn in Form von Granalien. Nach 12 Std. entnimmt man die verbleibende Flüssigkeit mit einer Pipette und fügt sie zu weiteren 3 g Zinn hinzu. Nach erneuter zwölfstündiger Reaktionszeit entsteht eine gelbe, ölige Flüssigsubstanz. Sie wird abermals mit einer Pipette entnommen und fraktioniert.

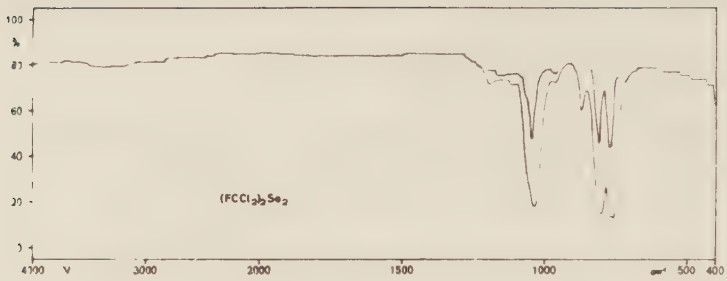
Ausbeute: 0,58 g (46,2%) $(FCl_2CSe)_2$ Sdp. $68^oC/10^{-2}$ Torr

$C_2F_2Cl_4Se_2$ (361,75)

Ber: C 6,64

Gef: C 6,71

^{19}F-NMR: δ (CF) 20,8 ppm



IR-Spektrum:

1190 (w), 1045 (vs), 872 (w), 810 (vs), 774 (vs), 765 (vs)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück (Relative Häufigkeit in (%));

362, $(FCl_2CSe)_2^+$ (20); 327, $((FCl_2CSe)_2\text{-}Cl)^+$ (6); 273, $FCl_2CSe_2C^+$ (2); 261, $FCl_2CSe_2^+$ (3); 226, $FClCSe_2^+$ (2); 181, FCl_2CSe^+ (18); 160, Se_2^+ (19); 146, $FClCSe^+$ (90); 111, $FCSe^+$ (60); 101, FCl_2C^+ (100); 80, Se^+ (25);

G. ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfahren, die zur Bildung von F_2CS geführt hatten, waren auf die Synthese von F_2CSe nicht übertragbar. Es mußte nach einem neuen Weg gesucht werden. Deshalb wurde $B(SeCF_3)_3$ hergestellt:

$$BBr_3 + 3\ Hg(SeCF_3)_2 \longrightarrow B(SeCF_3)_3 + BrHgSeCF_3$$

Die Borverbindung bildet mit Trimethylamin das Addukt $B(SeCF_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$.

Bei der Pyrolyse von $B(SeCF_3)_3$ gewinnt man nur in geringen Mengen F_2CSe. Hohe Ausbeuten werden erhalten, wenn das Selenoboran im Vakuum durch ein U-Rohr destilliert wird, das mit Kaliumfluorid gepackt ist:

$$B(SeCF_3)_3 \xrightarrow[110^\circ C]{KF} 3\ F_2C{=}Se + BF_3$$

In Gegenwart von Lewis-Säuren wie BF_3, polymerisiert Selenocarbonyldifluorid zu $(F_2CSe)_n$, das oberhalb 150°C zu F_2CSe und seinem cyclischen Dimeren depolymerisiert:

$$(F_2CSe)_n \xrightarrow[>150^\circ C]{} F_2C{=}Se + \begin{array}{ccccc} F & & Se & & F \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ F & & Se & & F \end{array}$$

Die letzte Reaktion liefert zwei interessante Moleküle in reinem Zustand; ihre physikalischen und chemischen

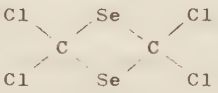
Eigenschaften wurden intensiv studiert.

Bei der Addition von Chlor an $F_2C{=}Se$ entstehen $F_2ClCSeCl$ und $(F_2ClC)_2Se$. Die Bildung des Monoselans erklärt sich durch:

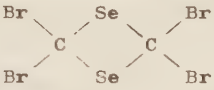
$$F_2ClCSeCl \xrightarrow{Cl_2} F_2ClCSeCl_3 \xrightarrow{F_2ClCSeCl} (F_2ClC)_2Se + SeCl_4$$

Brom wird an F_2CSe glatt zu $F_2BrCSeBr$ addiert.

Die Umsetzung von $(F_2CSe)_n$ mit Chlor liefert hauptsächlich $(F_2ClCSe)_2$ neben $(F_2ClC)_2Se$, $F_2ClCSeCl$, F_2CCl_2 und $SeCl_4$.

Bortrichlorid wandelt $(F_2CSe)_2$ zu  um.

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht und der Pyrolyse dieser Substanz erhält man CSe_2 und CCl_4, aber nicht das durch symmetrische Spaltung gewünschte Selenophosgen.

Mit BBr_3 setzt sich $(F_2CSe)_2$ zu  um.

Das bromierte 1,3-Diseletan bildet bei der Pyrolyse CSe_2 und CBr_4.

Um die Reihe der Selenylchloride $F_nCl_{3-n}CSeCl$ zu vervollständigen, wurde auch FCl_2CSeCl hergestellt. Die Synthese mißlang bei einer Reihe von Versuchen. Bei der Umsetzung von CSe_2 mit ClF und Cl_2 führte sie zum Erfolg:

$$CSe_2 + ClF \longrightarrow \left[FC(Se)SeCl\right] + 3\,Cl_2 \longrightarrow FCl_2CSeCl + SeCl_4$$

Die beiden neu hergestellten Selenylchloride $F_2ClCSeCl$ und FCl_2CSeCl reagieren mit AgCN zu den entsprechenden Selenocyanaten:

$$F_nCl_{3-n}CSeCl + AgCN \longrightarrow F_nCl_{3-n}CSeCN + AgCl \quad n = 1,2$$

Mit Zinn liefern sie die Diselane:

$$F_nCl_{3-n}CSeCl \xrightarrow{Sn} (F_nCl_{3-n}CSe)_2 \quad n = 1,2$$

H. LITERATURVERZEICHNIS

1.) B. Rathke, Justus Liebigs Ann. Chem., 152, 181, 199 (1869)

2.) B. Rathke, Ber., 36, 600 (1903)

3.) H.G. Grimm, H. Metzger, Ber., 69B, 1356 (1936)

4.) D.J.G. Ives, R.W. Pittman, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1080 (1947)

5.) C.W. Tullock, D.D. Coffman, J. Org. Chem., 25, 2016 (1960)

6.) E.J. Du Pont de Nemours & Co., C.W. Tullock, U.S.P. 2884453 (1959)

7.) H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, Science, 117, 311 (1953)

8.) N.N. Yarovenko, V.N. Shemanina, G.B. Gazieva, Zh. Obshch. Khim., 29, 942 (1959); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 29, 924 (1959)

9.) M.J. Dunn, H.J. Emeléus, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 752 (1965)

10.) J.W. Dale, H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2939 (1958)

11.) S.C. Cohen, M.L.N. Reddy, A.G. Massey, J. Organometal. Chem., 11, 563 (1968); Chem. Commun. 451 (1967)

12.) C.G. Krespan, J. Am. Chem. Soc., 83, 3464 (1961)

13.) N. Welcman, H. Regev, J. Chem. Soc., 7511 (1965)

14.) H.J. Emeléus, N. Welcman, J. Chem. Soc., 1268 (1963)

15.) Yu.L. Kopaevich, G.G. Belenkij, E.I. Mysov, L.S. German, I.L. Knunyants, Zh. Vses. Khim. Obshch., 17, 226 (1972)

16.) N.N. Yarovenko, M.A. Raksha, V.N. Shemanina, Zh. Obshch. Khim., 30, 4069 (1960); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 30, 4032 (1960)

17.) S.C. Cohen, M.L.N. Reddy, A.G. Massey, J. Organometal. Chem., 11, 563 (1968)

18.) G.G. Furin, T.V. Terent'eva, G.G. Yakobson, Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. U.S.S.R., Ser. Khim. Nauk, Nr. 14, 78 (1972); C.A. 83964b (1973)

19.) L.M. Yagupol'skii, V.G. Voloshchuk, Zh. Obshch. Khim., 37, 1543 (1967); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 37, 1463 (1967)

20.) N. Welcman, M. Wulf, Israel J. Chem., 6, 37 (1968)

21.) N.N. Yarovenko, G.B. Gazieva, V.N. Shemanina, N.A. Fedorova, Zh. Obshch. Khim., 29, 940 (1959); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 29, 922 (1959)

22.) E.A.V. Ebsworth, H.J. Emeléus, N. Welcman, J. Chem. Soc., 2290 (1960)

23.) C.J. Marsden, J. Fluorine Chem., 5, 423 (1975)

24.) H.J. Emeléus, K.J. Packer, N. Welcman, J. Chem. Soc., 2529 (1962)

25.) C.J. Marsden, J. Fluorine Chem., 5, 401 (1975)

26.) M.L.N. Reddy, A.G. Massey, unveröffentlichte Ergebnisse bei S.C. Cohen, A.G. Massey, Advan. Fluorine Chem., 6, 83/285 (1970)

27.) R.T. Poole, Ph.D. Thesis, Munorial University of Newfoundland

28.) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Bd. 12, (Teil 1 und 2), Verlag Chemie, Weinheim 1973

29.) The Chemistry of Organometallic Compounds (Organic Selenium Compounds: their Chemistry and Biology), D.L. Klayman, W.H.H. Günther, Verlag John Wiley & Sons, New York 1973

30.) H.J. Bridger, R.W. Pittman, J. Chem. Soc., 1371 (1950)

31.) A.J. Downs, E.A.V. Ebsworth, J. Chem. Soc., 3516 (1960)

32.) A.J. Downs, J. Chem. Soc., 4361 (1962)

33.) E.A.V. Ebsworth, H.J. Emeléus, N. Welcman, J. Chem. Soc., 2290 (1962)

34.) G. Traverso, Ann. Chim. (Rom), 47, 1244 (1957)

35.) G. Traverso, Ann. Chim. (Rom), 47, 3 (1957)

36.) A. Michaelis, A. Hölken, Justus Liebigs Ann. Chem., 331, 245 (1904)

37.) A. Edinger, J.C. Ritsema, J. Prakt. Chem., 68, 72 (1903)

38.) K. Gleu, R. Schaarschmidt, Ber., 72, 1246 (1939)

39.) E. Kostiner, M.L. Reddy, D.S. Urch, A.G. Massey, J. Organometal. Chem., 15, 383 (1968)

40.) L. Henriksen, Acta Chem. Scand., 21, 1981 (1967)

41.) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964

42.) K.Wittel, A. Haas, H. Bock, Chem. Ber., 105, 3865 (1972)

43.) K.A. Jensen, P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand., 20, 597 (1966)

44.) T. Wentink, Jr., J. Chem. Phys., 29, 188 (1958)

45.) G. Gattow, M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 343, 11 (1966)

46.) K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer, R. Mayer, J. Mol. Struct., 3, 339 (1969)

47.) M. Dräger, G.G. Gattow, Chem. Ber., 104, 1429 (1971)

48.) K.A. Jensen, U. Anthoni, Acta Chem. Scand., 24, 2055 (1970)

49.) T. Wentink, Jr., J. Chem. Phys., 30, 105 (1959)

50.) E. Shefter, M.N.G. James, H.G. Mautner, J. Pharm. Sci., 55, 643 (1966)

51.) J.S. Rutherford, C. Calvo, Z. Krist., 128, 229 (1969)

52.) M. Perez-Rodriguez, A. Lopez-Castro, Acta Cryst., 25B, 532 (1969)

53.) H. Hope, Acta Cryst., 18, 259 (1965)

54.) E. Goldish, K. Hedberg, R.E. Marsh, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 77, 2948 (1955)

55.) C. George, P. D'Antonio, A. Lowrey, K. Karle, J. Chem. Phys., 55, 1071 (1971)

56.) M. Mammi, G. Carazzolo, G. Valle, A. Del Pra, Z. Krist., 127, 401 (1968)

57.) H.J.M. Bowen, Trans. Faraday Soc., 50, 452 (1954)

58.) C.J. Marsden, G.M. Sheldrick, J. Mol. Struct., 10, 405 (1971)

59.) C.J. Marsden, G.M. Sheldrick, J. Mol. Struct., 10, 419 (1971)

60.) C.J. Marsden, G.M. Sheldrick, J. Mol. Struct., 10, 413 (1971)

61.) G. Bergson, Ark. Kemi, 13, 11 (1959)

62.) G.P. Semeluk, R.B. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 79, 46 (1957)

63.) A.E. Shilov, R.D. Sabirova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 114, 413 (1957)

64.) F.E. Kung, W.E. Bissinger, J. Org. Chem., 29, 2739 (1964)

65.) J.W. Engelsma, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 187 (1965)

66.) N.N. Yarovenko, A.S. Vasil'eva, Zh. Obshch. Khim., 29, 3792 (1959); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 29, 3754 (1959)

67.) Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 789, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1955

68.) W.J. Middleton, E.G. Howard, W.H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., 83, 2589 (1961)

69.) E.J. Du Pont de Nemours & Co., D.M. Marquis, U.S.P. 2962529 (1960); C.A. 7285 (1961)

70.) A. Haas, M. Häberlein, Chemiker-Ztg., 96, 412 (1972)

71.) M. Häberlein, Diplomarbeit, Universität Bochum 1972

72.) R.N. Haszeldine, J.M. Kidd, J. Chem. Soc., 3871 (1955)

73.) C.J. Marsden, J. Fluorine Chem., 5, 401 (1975)

74.) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Comp., 50. Aufl., Cleveland 1969, F 158

75.) M. Schmidt, H.D. Block, J. Organometal. Chem., 25, 17 (1970)

76.) M.E. Peach, H.G. Spinney, Canad. J. Chem., 49, 644 (1971)

77.) V.G. Voloshchuk, L.M. Yagupol'skii, G.P. Syrova, V.F. Bystrov, Zh. Obshch. Khim., 37, 118 (1967); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 37, 105 (1967)

78.) S. Lindoy, H.M. Seip, W. Siebert, Acta Chem. Scand., 29, 265 (1975)

79.) M. Schmidt, H.D. Block, Z. Anorg. Allg. Chem., 377, 305 (1970)

80.) A.J. Downs, Spectrochim. Acta, 19, 1165 (1963)

81.) D.E. Young, L.R. Anderson, W.B. Fox, Chem. Commun., 736 (1971)

82.) D.E. Young, L.R. Anderson, W.B. Fox, Inorg. Chem., 10, 2810 (1971)

83.) Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Comp., Cleveland 1969, F 165

84.) A. Haas, B. Koch, N. Welcman, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse

85.) L. Mortillaro, L. Credali, M. Russo, C. De Checchi, J. Polymer Sci., Teil B, 3, 581 (1965)

86.) Du Pont, Privatmitteilung

87.) G.T. Morgan, F.H. Burstall, J. Chem. Soc., 1096 (1929)

88.) G. Bergson, Ark. Kemi, 13, 11 (1958)

89.) G. Bergson, G. Claeson, L. Schotte, Acta Chem. Scand., 16, 1159 (1962)

90.) J.R. Brown, G.P. Gillman, M.H. George, J. Polymer Sci., Teil A-1, 5, 903 (1967)

91.) G.T. Morgan, H.D.K. Drew, J. Chem. Soc., 1456 (1920)

92.) G.T. Morgan, H.D.K. Drew, T.V. Barker, J. Chem. Soc., 2432 (1922)

93.) D.H. Dewar, J.E. Fergusson, P.R. Hentschel, C.J. Wilkins, P.P. Williams, J. Chem. Soc., 688 (1964)

94.) K. Olsson, S.O. Almqvist, Acta Chem. Scand., 23, 3271 (1969)

95.) H. Oberhammer, Privatmitteilung

96.) J.F. Beecher, J. Mol. Spectrosc., 21, 414 (1966)

97.) J.R. Durig, R.C. Lord, Spectrochim. Acta, 19, 769 (1963)

98.) W. Jenny, Helv. Chim. Acta, 35, 1429 (1952)

99.) O. Behaghel, H. Seibert, Ber., 66, 708 (1933)

100.) D.D. Lawson, N. Kharasch, J. Org. Chem., 24, 857 (1959)

101.) D.G. Foster, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 53, 405 (1934)

102.) O. Behaghel, H. Seibert, Ber., 65, 812 (1932)

103.) J. Gosselck, E. Wolters, Chem. Ber., 95, 1237 (1962)

104.) D.G. Foster, J. Am. Chem. Soc., 55, 822 (1933)

105.) A. Schönberg, A. Stephenson, Ber., 66B, 567 (1933)

106.) W.A. Sheppard, J.F. Harris, J. Am. Chem. Soc., 82, 5106 (1960)

107.) N.S. Ham, J. Am. Chem. Soc., 83, 751 (1961)

108.) H. Kloosterziel, Recueil Trav. Chim., 80, 1234 (1961)

109.) N.N. Yarovenko, S.P. Motoruyi, A.S. Vasil'eva, T.P. Gershzon, Zh. Obshch. Khim., 29, 2163 (1959); J. Gen. Chem. U.S.S.R., 29, 2129 (1959)

110.) A. Meller, Organometal. Chem. Rev., 2, 1 (1967)

111.) Yazdanbakhsch, Diss., Universität Bochum 1974

112.) A. Haas, D.Y. Oh, Chem. Ber., 100, 480 (1967)

113.) W. Sundermeyer, W. Meise, Z. Anorg. Allg. Chem., 317, 335 (1962)

114.) H. Kloosterziel, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 80, 1234 (1961)

115.) R. Lorenz, Diss., Universität Bochum 1972

116.) E. Bulka, K.-D. Ahlers, E. Tucek, Chem. Ber., 100, 1367 (1967)

117.) W. Klug, Diss., Göttingen 1967

118.) H.J. Emeléus, D.E. Mac Duffie, J. Chem. Soc., 2597 (1961)

119.) L. Henriksen, E.S.S. Kristiansen, Int. J. Sulfur Chem., A/2, 2, 133-135 (1972)

120.) H. Schmitz, H.J. Schumacher, Z. Naturforsch., A2, 362 (1947)

121.) T.B. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly, F.S. Guziec, Jr., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 539 (1975)

122.) M.L.N. Reddy, M.R. Wiles, A.G. Massey, Nature, 217, 740 (1968)

123.) R.C. Taylor, Advan. Chem. Ser., 42, 59 (1964); R.L. Amster, R.C. Taylor, Spectrochim. Acta, 20, 1487 (1964)

124.) A. Haas, J. Helmbrecht, W. Klug, B. Koch, H. Reinke, J. Sommerhoff, J. Fluorine Chem., 3, 1 (1973/74)

Lebenslauf

Am 9. Februar 1947 wurde ich als Sohn des technischen Angestellten Jakob Koch und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Kreutzenbeck, in Essen geboren.

Nach der Volksschule (1953-58) besuchte ich die Albert-Einstein-Realschule bis 1964 und wechselte anschließend zum Goethe-Gymnasium, wo ich 1967 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen. Dort legte ich im Juli 1971 die Diplomvorprüfung ab.

Danach setzte ich mein Studium an der Ruhr-Universität Bochum fort, wo ich im November 1972 mein Diplom erwarb.

Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. A. Haas befasse ich mich seitdem am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

Bamberger Fotodruck
GmbH & Co. KG.
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b · Telefon 0951/21617

Schadel & Wehle